Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau

# Zur Kenntnis einiger neuer Calcium-Legierungen

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der Philosophischen Fakultät
der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

**Ruth Goralczyk**

aus Kattowitz O.-S.

—

Promotion: 31. Juli 1929.
Vortrag: Die Industrie Oberschlesiens,
geh. Mittwoch, den 31. Juli 1929, 12 Uhr
in der Aula Leopoldina der Universität.

Breslau 1929

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0057

Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau

# Zur Kenntnis einiger neuer Calcium-Legierungen

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der Philosophischen Fakultät
der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

**Ruth Goralczyk**

aus Kattowitz O.-S.

—

Promotion: 31. Juli 1929.

Vortrag: Die Industrie Oberschlesiens,
geh. Mittwoch, den 31. Juli 1929, 12 Uhr
in der Aula Leopoldina der Universität.

Breslau 1929

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Rigorosum: 8. Mai 1929.

Referent: Prof. Dr. Julius Meyer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

# Inhalts-Verzeichnis:


Einleitung: Historisches über Calcium und seine ersten Legierungen . . . . . 7

Hauptteil: Neue Ca-Legierungen, ihre Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser mit verschiedenen Zusätzen, Erklärungsversuche für die Unterschiede in der Größe der Umsetzungsgeschwindigkeit und andere Untersuchungen . . . . . 9

I. Teil: Die Eigenschaften der Ca-Legierungen . . . . . 9

1. Ihre qualitative Beschaffenheit . . . . . 10
2. Ihre quantitative Zusammensetzung . . . . . 12
3. Ihr Schüttgewicht . . . . . 13
4. Ihr spezifisches Gewicht . . . . . 13
5. Ihr Wirkungswert . . . . . 16

II. Teil: Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Legierungen in Wasser mit verschiedenen Zusätzen 19

1. Die Versuchsanordnung . . . . . 20
2. Die benutzten Zusätze . . . . . 21
3. Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit der Legierungen unter Berücksichtigung der Temperatur . . . . . 24

III. Teil: Versuche, organische und unorganische Stoffe mit den vorhandenen Legierungen zu reduzieren . . . . . 58

1. Die Versuchsanordnung . . . . . 58
2. Die zu reduzierenden Stoffe . . . . . 59
3. Die Versuchsergebnisse . . . . . 60

IV. Teil: Reduktionsversuche mit Amalgamen der Ca-Legierungen 67

1. Die Darstellung der Amalgame . . . . . 67
2. Die Versuchsanordnung . . . . . 67
3. Die zu reduzierenden Stoffe . . . . . 68
4. Die Versuchsergebnisse . . . . . 69

Schluß: Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchung . . 70

# Einleitung.

Obwohl das metallische Calcium seit 120 Jahren bekannt ist, besitzt es als Metall bis heute eine nur geringe Bedeutung. Seine zum Teil wenig günstigen Eigenschaften mögen die Schuld daran tragen.

Der Entdecker des metallischen Ca ist DAVY[1]), der es 1808 zum ersten Male darstellte. Er elektrolysierte Calciumhydroxyd; an der Quecksilberkathode schied sich Calciumamalgam ab, das durch Destillation im Wasserstoffstrom von dem Quecksilber zum größten Teil befreit wurde. Die letzten Spuren von Quecksilber ließen sich allerdings nicht entfernen. Auf diesem Wege erhielt Davy aber nur geringe Mengen des Ca-Metalls. 1840 gewann HARE[2]) das Metall durch Elektrolyse von Calciumchlorid, konnte aber auch nur kleine Mengen davon herstellen. Erst 10 Jahre später, 1854/55 gelang es MATTHIESEN[3]), das metallische Ca in besserer Ausbeute herzustellen. 1898 beschreibt dann MOISSAN[4]) zum erstenmal eingehend die Eigenschaften des Metalls.

Als CARON[5]) 1860 aus einer Schmelze von Calciumchlorid, Natrium und Zink das metallische Ca darstellte, erhielt er die ersten Legierungen von Ca/Na und Ca/Zn mit 10 bis 15% an Ca. Er wollte auf dem Wege über diese Legierungen das Ca rein erhalten; es gelang ihm aber nicht vollkommen. WÖHLER[6]) beschäftigte sich 1866 mit der Ca-Metalldarstellung und erhielt Legierungen, von denen eine die Zusammensetzung: Ca/Al: 8.6/88% hatte; 3% Fe waren darin noch als Verunreinigung vorhanden. Er gewann diese Legierungen nach dem Caron-Verfahren aus $CaCl_2 + Al + Na$.

[1]) Gilb. Ann. **32**, 369 (1808).
[2]) Jour. f. pr. Ch. **19**, 249 (1840) u. **22**, 383 (1841).
[3]) Ann. **93**, 277 (1855) u. **94**, 107 (1855).
[4]) C. r. **127**, 584—90 (1898).
[5]) Ann. **115**, 355 (1860).
[6]) Ann. **138**, 255 (1866).

Wöhler bezeichnet diese Legierungen im Gegensatze zu der Anschauung anderer Forscher als Gemenge. Bei MOISSAN[7]), der zur Darstellung die Schmelzelektrolyse von $CaCl_2$ mit einer Al-Kathode verwendet, finden wir 1898 wieder Ca-Legierungen, und zwar solche mit niederem Ca-Gehalt und mit Zn, Ni und Sn als zweiter Komponente. Legierungen mit höherem Ca-Gehalt stellten 1903 die POULENC-FRERES[8]) dar. (Ca/Al: 97/3%.) Sie bedienen sich wieder der Schmelzelektrolyse mit einer Al-Kathode. Solche Ca/Al-Legierungen gewann auch K. ARNDT[9]) 1905. Der Ca-Gehalt betrug in seinen Legierungen 26% und 80%. L. HACKSPILL[10]) beschreibt 1906 Ca/Pb-Legierungen mit 21% Ca. 1908 ist eine grundlegende, umfangreiche Arbeit von DONSKI[11]) erschienen über Legierungen des Ca mit den verschiedensten Metallen wie: Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut und Antimon in allen gewünschten Mischungsverhältnissen. Donski untersuchte diese Legierungen thermoanalytisch und gibt die gefundenen stöchiometrischen Verbindungen an. 1909 wird von WATTS UND SUHM[12]) eine Ca/Al/Mg-Legierung bei aluminothermischen Arbeiten erwähnt. E. A. ASHCROFT[13]) berichtet 1919 von einer Ca/Pb-Legierung und einer Mg/Pb-Legierung. Letztere wurde als Reduktionsmittel für organische Stoffe benutzt. Im Jahre 1921 veröffentlicht die METALLBANK A.-G.[14]) eine Notiz über eine Ca/Al-Legierung, die in ihren Stahlwerken als Desoxydationsmittel Verwendung fand. Ebenso werden durch diese Legierung[15]) Schwefel und Kohlenstoff aus Metallschmelzen entfernt.

[7]) C. r. **127**, 584—90 (1898).
[8]) D. R. P. 144777 u. C. **1903**, II, 752.
[9]) B. **38**, 1972—74 (1905).
[10]) C. r. **143**, 227—29 (1906).
[11]) Z. f. anorg. Ch. **57**, 201 (1908).
[12]) Chem. News **99**, 257—59 (1909).
[13]) Trans. Faraday-Soc. **14**, 271—75 (1919).
[14]) D. R. P. 334475, C. **1921**, II, 1018.
[15]) D. R. P. 359784, (1920), C. **1921**, IV, 1085.

## Hauptteil.

Das Verwendungsgebiet des metallischen Ca ist, wie wir aus dem Vorhergehenden ersehen, sehr beschränkt; trotzdem liefert uns die Natur unendliche Mengen von Ca in Form von Ca-Verbindungen. Die Ca-Metalldarstellung ist bis heute leider nur durch erhebliche Aufwendung elektrischer Kräfte möglich. Für große Mengen von Ca fehlt aber noch immer die passende Verwendung. Diese Tatsache ist aus den ungünstigen chemischen Eigenschaften des metallischen Ca zu erklären. Das Ca-Metall ist, kurz gesagt, gegen die meisten Stoffe zu reaktionsfähig. Es lag nun nahe, diese störende allzugroße Reaktionsfreudigkeit durch geeignete Zusätze zu vermindern; deshalb wurde das Ca mit verschiedenen Metallen legiert. Diese neuen Ca-Legierungen wählten wir zum Gegenstande unserer Untersuchungen.

### I. Teil.

Es standen uns Legierungen von Ca mit Leichtmetallen wie: Magnesium und Aluminium zur Verfügung. Auch Zink diente als zweite Komponente dieser binären Verbindungen. Das Ca wurde auch mit Magnesium und Zink zu gleichen Teilen zu einer ternären Verbindung legiert. Die folgenden Legierungen wurden uns von der I. G. FARBENINDUSTRIE-AKTIENGESELLSCHAFT, Werk Elektron-Nord in Bitterfeld, zur Untersuchung gesandt.

Tabelle 1.

**Die zu untersuchenden Legierungen.**

| | | |
|---|---|---|
| Ca/Mg | :62,5/37,5 | % |
| Ca/Mg | :70/30 | % feinkörnig und grobkörnig |
| Ca/Mg | :80/20 | % |
| Ca/Al | :60/40 | % |
| Ca/Zn | :50/50 | % |
| Ca/Zn | :65/35 | % |
| Ca/Zn | :70/30 | % |
| Ca/Mg/Zn | :70/15/15 | % |

Diese Legierungen sollen in ihren wichtigsten chemischen Eigenschaften, vor allem auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen Wasser mit den verschiedensten Zusätzen untersucht werden.

1. Die genannten Legierungen sind technische Produkte und daher nicht absolut chemisch rein. Das Ca war nach dem RATHENAU-Verfahren dargestellt worden, mit den verschiedenen Metallen in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen und danach gepulvert. Wir erhielten die Legierungen als grauweiße Pulver von verschiedener Korngröße. Einige Legierungen hatten die Teilchengröße des Sandes, andere die Feinheit des Mehles. Es soll nun zuerst ihre qualitative Beschaffenheit besprochen werden.

Beim Liegen an der Luft, — die Dauer eines Tages genügt, — dunkelt die Substanz und verliert den Metallglanz. Diese Veränderung beruht wohl auf einer Oxydation, die durch Luftfeuchtigkeit beschleunigt wird; deshalb müssen die Legierungen in festverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Tabelle 2.

**Die Gewichtszunahmen der Legierungen unter dem Einflusse der Luft.**

| Anzahl der Tage | Zunahme in Gewichtsprozenten | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beim Liegen an der Luft | | Beim Liegen im Exsiccator neben Wasser | |
| | Ca/Mg : 70/30 | | Ca/Mg : 70/30 | |
| | fein | grob | fein | grob |
| 2 | | 24,7 | | 14,8 |
| 3 | 31,3 | 33,3 | 25,6 | 20,9 |
| 4 | 8,8 | 24,1 | 7,0 | 18,2 |
| 6 | 7,6 | 10,2 | | 11,8 |

Läßt man z. B. die Legierung Ca/Mg: 70/30, feinkörnig, von uns kurz: „fein“ genannt, lose bedeckt an der Luft stehen, so ist am dritten Tage eine Gewichtszunahme von 31,3% festzustellen. Am vierten Tage ist sie um weitere

8,8%, und am fünften Tage noch um 7,6% gestiegen. Im Exsiccator, neben Wasser stehend, zeigt die gleiche Legierung eine Gewichtserhöhung um 25,6% am dritten Tage und um weitere 7,0% am vierten Tage. Bei der grobkörnigen, genannt „grob", wurden ähnliche Werte beobachtet, die auch aus der vorstehenden Tabelle zu ersehen sind.

Die Ca/Al-Legierung zeigt die geringste Fähigkeit, ihr Aussehen an der Luft zu verändern. Diese Veränderung ist wahrscheinlich eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Beim Auflösen einer der oxydierten Legierungen in Wasser, — die ungelösten Hydroxyde werden abfiltriert, — und Behandeln der Lösung mit Titanylsulfatlösung, $TiOSO_4$, die mit Schwefelsäure versetzt wurde, entsteht keine Gelbfärbung, die auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung schließen ließe.

Eine der Luft ausgesetzte Ca/Zn-Legierung sieht tief schwarz aus. Die Ursache der Dunkelfärbung konnte nicht weiter erklärt werden. Die Dunkelfärbung beruht aber wohl auf feinst verteiltem Metall.

Die Ursache des eigentümlichen Geruchs der trockenen Legierung nach Phosphorwasserstoff oder nach Silanen rührt von Calciumcarbid her, das bei der Darstellung als Verunreinigung entsteht. Analytisch ließen sich zwar weder Phosphor noch Silicium nachweisen; aber beim Auffangen des Wasserstoffs wurden nach einiger Zeit im vorgelegten Wasser geringe Mengen weißer Flocken beobachtet, die Kieselsäure, $SiO_2$ waren.

Die Legierungen lösen sich fast sämtlich in verdünnter Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Die Reaktion ist bisweilen sogar heftig; es wird Wärme dabei frei. Die Reaktionsflüssigkeit erwärmt sich auf etwa 60°. Die Ca/Zn-Legierungen lösen sich nur langsam auf. Ca/Al-Legierungen nur unvollständig. Im letzten Falle ist Zusatz von konzentrierter Salzsäure nötig. Reines Aluminium, das gelegentlich untersucht wurde, erforderte zur vollständigen

Lösung auch einen Zusatz von konzentrierter Salzsäure. Beim Behandeln der Legierungen mit Wasser erhalten wir die betreffenden Hydroxyde und meist einen dunkeln Rückstand, der bei den Ca/Mg-Legierungen als Spuren von Eisen identifiziert werden konnte. Bei Ca/Al-Legierungen bleibt beim Umsetzen mit Wasser das Al, wie beobachtet, ungelöst. Die Ca/Zn-Legierungen liefern einen flockigen schwarzen Rückstand, der feinst verteiltes Zn ist. Die Farbe ist zwar ungewöhnlich; aber beim Liegen des feuchten Rückstandes an der Luft nimmt er schnell wieder die übliche graue Farbe an. Noch andere Verunreinigungen wurden in den Legierungen nicht festgestellt.

Da die Legierungen mit Wasser reagieren, tauchte der Gedanke auf, sie als Trocknungsmittel für Alkohol, Äther und ähnliche, Spuren von Wasser enthaltende Stoffe zu verwenden. Die Legierungen setzen sich aber kaum mit dem Wasser des verdünnten Alkohols um; beim Erwärmen trat nur geringe Wasserstoffentwicklung ein. Hier konnten die Legierungen also keine Verwendung finden.

2. Wir gingen nun zur quantitativen Untersuchung ihrer Eigenschaften über. Die Bestimmung der Gewichtsprozente der einzelnen Komponenten der Legierungen geschah nach der Sulfatmethode[16]). Der Gang der Analyse ist kurz folgender. Die Legierung, in wenig verdünnter Salzsäure vorsichtig gelöst, wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, und der Rückstand nach dem Abkühlen mit Methylalkohol, dem 10 Volumenprozente Äthylalkohol zugesetzt waren, aufgenommen, bis das gesamte Magnesiumsulfat in Lösung gegangen war. Calciumsulfat bleibt ungelöst zurück, wird abfiltriert und verglüht. Das Magnesium wird aus der Lösung als Oxalat ausgefällt und als Oxyd gewogen.

Die quantitativen Bestimmungen der ersten zwei Legie-

---

[16]) C. Stolberg, Z. f. ang. Ch. **17**, 741—44 u. 769—71. Kallauner, Z. f. ang. Ch. **36**, 449—62.

rungen zeigten abweichende Werte von den technischen Angaben. Die Analysenergebnisse enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 3.

**Die Gewichtsprozente der Legierungen Ca/Mg: 70/30%**

(Werte aus unserem Laboratorium.)

| „fein" | „grob" |
|---|---|
| 55,3/30,9 | 72,2/20,9 |
| 57,8/30,2 | |

Die Werte stimmen nicht gut mit den technischen Angaben überein.

3. Danach bestimmten wir die Schüttgewichte der verschiedenen Legierungen. Als „Schüttgewicht" bezeichnen wir das Verhältnis des Gewichtes einer bestimmten, lose geschütteten Substanzmenge zu dem von dieser Substanzmenge eingenommenen Volumen. Die Bestimmung des Schüttgewichtes wurde wie folgt ausgeführt. Ein geeichter 10-ccm Meßkolben, leer gewogen, wurde mit Legierung bis zur Marke gefüllt; durch geringes Klopfen vermied ich, daß im Innern große Hohlräume blieben, und wog ihn wieder. Die Gewichtsdifferenz, durch 10 dividiert, ergab das gesuchte Schüttgewicht. Auf diese Weise wurden auch die Werte der verwitterten Legierungen festgestellt. Die folgende Tabelle 4 enthält die ermittelten Schüttgewichte.

4. Die Bestimmung der spezifischen Gewichte geschah nach dem Prinzip, daß das Volumengewicht eines Körpers gleich dem Quotienten ist aus dem Gewichte des betreffenden Körpers und dem Gewichte der von ihm verdrängten Wassermenge. Wasser konnte hier nicht zum Versuche verwendet werden, weil es mit der Legierung reagiert. Ich benutzte Toluol, über Natriumdraht getrocknet, weil es gegen die Legierung beständig ist und ein geringes spezifisches Gewicht besitzt. Auf einer Flüssigkeit von höherem spezifischen Gewichte als das der Legierung, würde diese schwimmen und die Versuche erschweren.

Tabelle 4.

**Die Schüttgewichte der Legierungen.**

| Legierung | % Gehalt | Frische Legierung | Verwitterte Legierung |
|---|---|---|---|
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | 0,86 | 0,73 |
| „ | 70/30 fein | 0,86 | 0,82 |
| „ | 70/30 grob | 0,73 | 0,73 |
| „ | 80/20 | 0,56 | 0,59 |
| Ca/Al | 60/40 | 1,1 | 1,1 |
| Ca/Zn | 50/50 | 1,5 | 1,1 |
| „ | 65/35 | 1,3 | — |
| „ | 70/30 | 1,3 | — |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | 1,04 | 0,87 |

Der Verlauf der Bestimmung ist folgender: Ein geeichter 100-ccm Meßkolben wird leer und mit Toluol gefüllt gewogen. In den leeren Kolben wog ich etwa 6—10 g Substanz ein, füllte den Kolben bis zur Marke mit Toluol und wog ihn wieder. Aus der Gewichtsdifferenz zwischen der Gesamt-Toluolmenge und der zur Einwage hinzugefügten ergibt sich das Gewicht der von der Legierung verdrängten Flüssigkeitsmenge. Werden die betreffenden Werte in die Formel: $D = \frac{G}{W} \cdot d$ (D = spez. Gewicht, G = Gewicht des Körpers, W = Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge, d = spez. Gewicht der Flüssigkeit) eingesetzt, so ergibt sich daraus das gesuchte spezifische Gewicht der Legierung. Auch hier wie bei den Schüttgewichten wurden zunächst die Werte der frischen Legierung bestimmt und dann die einiger verwitterten. In Tabelle 5 sind die gefundenen spezifischen Gewichte der Legierungen zusammengestellt.

Wie aus den Zahlenwerten zu ersehen ist, nimmt das spezifische Gewicht der Legierungen von Calcium mit Magnesium bei der Verwitterung zu. Es läßt sich diese Tatsache nur mit einer dichteren Lagerung der Teilchen erklären.

Tabelle 5.

**Die spezifischen Gewichte der Legierungen.**

| Legierung | % Gehalt | Frische Legierung | Verwitterte Legierung |
|---|---|---|---|
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | 1,53 | 1,60 |
| „ | 70,30 fein | 1,55 | 1,96 |
| „ | 70/30 grob | 1,53 | 1,90 |
| „ | 80/20 | 1,43 | 1,89 |
| Ca/Al | 60/40 | 2,04 | 1,86 |
| Ca/Zn | 50/50 | 2,54 | 2,34 |
| „ | 65/35 | 2,20 | — |
| „ | 70/30 | 2,20 | — |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | 1,83 | 1,77 |

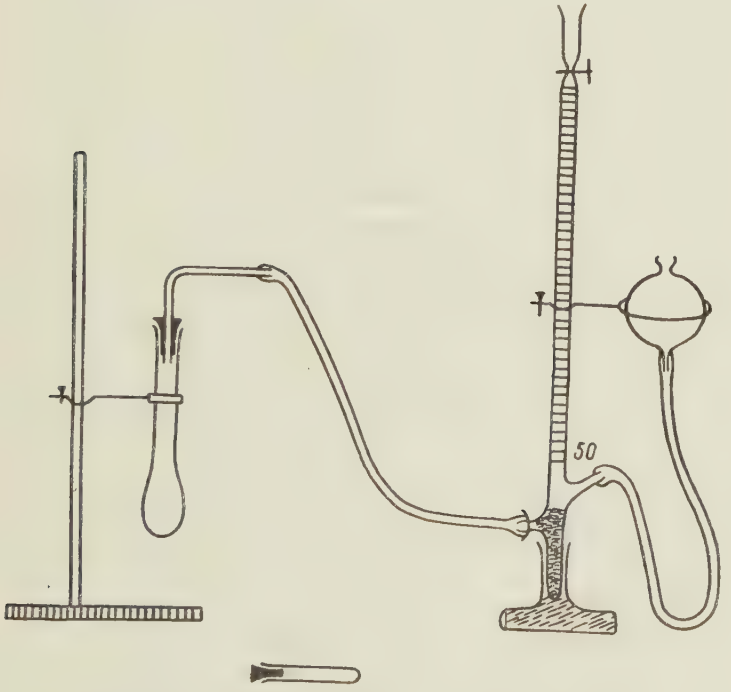


Abb. 1.
Die Apparatur zur Bestimmung des Wirkungswertes.

5. Eine weitere, wohl die wichtigste Eigenschaft der Legierungen, falls sie z. B. als Auftreibmittel von dichten Baustoffen benutzt werden sollen, ist ihr Wirkungswert, d. h. die von einem Gramm Legierung mit Säuren oder Wasser entwickelte Menge Wasserstoff.

Zur Bestimmung des Wirkungswertes verwendete ich die folgende Apparatur. Sie besteht aus einem Kjeldahl-Kolben von 100-ccm Inhalt, der mit einem Azotometer, mit Wasser gefüllt, in Verbindung steht. In dem Kolben befindet sich eine bestimmte Menge Flüssigkeit; die Substanz wird in einem Glasröhrchen, das durch einen Gummistopfen verschlossen ist, eingewogen. Zum Versuche entferne ich den Stopfen, lege das Röhrchen in den schräg gehaltenen Kolbenhals, verschließe den Kolben mit dem Gummistopfen, der das Verbindungsrohr zum Azotometer trägt, bezeichne mit einer Marke den Stand des Sperrquecksilbers im Azotometer und lasse erst dann das Röhrchen mit der Substanz in den Kolben hineingleiten. Die Legierung setzt sich mit der Flüssigkeit unter Wasserstoffentwicklung um. Wurde Salzsäure zum Versuche benutzt, so löste sich die Legierung vollständig auf. Die Ca/Al-Legierung macht eine Ausnahme. Das Al wird erst von konz. Salzsäure gelöst. Spuren von Eisen bleiben zurück. War dagegen destilliertes Wasser das Versuchsmedium, so bilden sich die Metallhydroxyde, eine weiße, feine Masse. Der bei der Umsetzung entstehende Wasserstoff sammelt sich im Azotometer an. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist abhängig von der Konzentration der Versuchsflüssigkeit und muß so geregelt werden, daß die Wasserstoffblasen mäßig schnell in das Azotometer gelangen, weil sonst durch einen Überdruck das Gas durch das Niveaugefäß herausströmen könnte.

Ein Versuch, d. h. die Umsetzung von etwa 0,1-g Legierung mit der sauren Flüssigkeit, ist meist nach 10 bis 20 Minuten beendet. Wird Wasser als Versuchsflüssigkeit benutzt, so sind zur vollständigen Umsetzung allerdings 2 bis

4 Stunden erforderlich. Danach wird die entwickelte Menge Wasserstoff abgelesen, ebenso die Außentemperatur und der Barometerstand. Aus diesen drei Größen und der Einwage läßt sich die Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff berechnen, die von einem Gramm Legierung bei 0° und 760 mm Quecksilbersäule entwickelt wird. Zum Vergleich wird der entsprechende theoretische Wert herangezogen. Die Tabelle 6 gibt Aufschluß über die Versuchsergebnisse.

Die erste Vertikalreihe der Tabelle 6 enthält die Legierungen und ihre prozentuale Zusammensetzung. Daneben in Spalte 2 stehen die theoretischen Wirkungswerte. Dieser Wert gibt die Anzahl ccm Wasserstoff an, die ein Gramm der betreffenden Legierung, ihrer Zusammensetzung entsprechend, mit Säure entwickeln müßte. Es folgen dann die Einwagen an Legierung, die zu den Versuchen benutzt wurden; und zwar sind die kleinste und die größte Einwage in der Spalte 3 verzeichnet. In Spalte 4 steht die zugehörige Salzsäurekonzentration und in 5 die bei den vorgenannten Einwagen gefundenen Wirkungswerte, bezogen auf ein Gramm Legierung bei 0° und dem Barometerstand von 760 mm Quecksilbersäule. Spalte 6 zeigt den Mittelwert der Wasserstoffmenge, die ein Gramm der in der gleichen Horizontalreihe stehenden Legierung entwickelt. Er ist das arithmetische Mittel aus den Werten aller mit der betreffenden Legierung gemachten Versuche. In Spalte 7 sehen wir die Wirkungswerte, die bei der Umsetzung der Legierung mit Wasser erhalten worden sind. Sie sind bei den Legierungen, die Al oder Zn enthalten, bedeutend niedriger als die aus saurer Lösung erhaltenen; da Al und Zn mit Wasser nicht reagieren, können sie auch keinen Wasserstoff entwickeln.

Unter Tabelle 6 sind in einer kleinen Tabelle (6 a) die Wirkungswerte einiger verwitterten Legierungen zusammengestellt. Die starke Oxydation der Legierungen äußert sich in sehr kleinen Wirkungswerten.

Tabelle 6.

**Die Wirkungswerte der Legierungen.**

| Legierung | % Gehalt | Theor. Wirkungs-Wert | Einwage in g | HCl-Lösungen | Wirkungswerte gef. W. | Wirkungswerte Mittelwert | $H_2O$-Wert |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | 695,2 | 0,0560<br>0,0593 | $\frac{n}{2}$ HCl | 643,4<br>630,1 | 601,0 | 557,7 |
| „ | 70/30 grob | 668,0 | 0,0531<br>0,0652 | $\frac{n}{2}$ HCl | 545,1<br>553,2 | 526,3 | 476,4 |
| „ | 70/30 fein | 668,0 | 0,0505<br>0,0635 | $\frac{n}{2}$ HCl | 566,1<br>554,2 | 541,1 | 476,4 |
| „ | 80/20 | 631,7 | 0,0521<br>0,0730 | $\frac{n}{2}$ HCl | 471,0<br>501,8 | 456,8 | 452,2 |
| Ca/Al | 60/40 | 666,4 | 0,0512<br>0,0748 | $\frac{n}{2}$ HCl | 583,1<br>439,0 | 526,2 | 257,9 |
| Ca/Zn | 50/50 | 451,1 | 0,0565<br>0,0844 | $\frac{n}{2}$ HCl | 421,7<br>411,7 | 400,6 | 218,7 |
| „ | 65/35 | 483,4 | 0,0615<br>0,0737 | $\frac{n}{3}$ HCl | 437,1<br>412,6 | 427,9 | 260,1 |
| „ | 70/30 | 494,3 | 0,0649<br>0,0656 | $\frac{n}{3}$ HCl | 410,1<br>415,1 | 412,6 | 294,2 |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | 581,1 | 0,0540<br>0,0796 | $\frac{n}{5}$ HCl | 485,3<br>507,3 | 483,4 | 383,3 |
| 1 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

Tabelle 6a.

**Die Wirkungswerte einiger verwitterter Legierungen.**

| Legierung | % Gehalt | HCl-Lösung | gef. Wirkungswert |
|---|---|---|---|
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | $\frac{n}{2}$ HCl | 42,7<br>49,1 |
| Ca/Mg | 70/30 fein | $\frac{n}{2}$ HCl | 42,7<br>49,1 |

Während die Versuche mit verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit beendet waren, blieben die Untersuchungen mit Wasser möglichst über Nacht in Gang, d. h. bisweilen etwa 16 Stunden. Nach dieser Zeit war bei den Ca/Al- und Ca/Zn-Legierungen noch ein grauer bzw. schwarzer Rückstand zu sehen, der nicht umgesetztes Al bzw. Zn und eine Spur Eisen darstellte.

Mit diesen Beobachtungen, gestützt auf Versuche, waren die Vorarbeiten: die qualitative und quantitative Bestimmung der Eigenschaften der Legierungen beendet. Es begannen nun die Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeiten der Legierungen in Wasser mit verschiedenen Zusätzen.

## II. Teil.

Es hatten uns bisher die qualitativen und quantitativen Eigenschaften der Legierungen interessiert. Nun wenden wir unsere Aufmerksamkeit der wichtigsten, praktisch bedeutungsvollsten Eigenschaft zu. Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Legierung zuerst mit Wasser und dann mit den verschiedensten Lösungen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird allgemein durch das Verhältnis der umgesetzten Substanzmenge zu der zur Umsetzung nötigen Zeit charakterisiert. In unserem Falle kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe des Wasserstoffvolumens bestimmt werden, welches eine geringe bestimmte Menge Legierung mit Wasser in einer bestimmten Zeit entwickelt. Aus dieser abzulesenden Wasserstoffmenge wird auch hier wie in I,5 derjenige Wert berechnet, den ein Gramm Legierung bei $0^0$ und 760 mm Quecksilbersäule in ccm ergibt. Der Unterschied in der Beobachtungsweise gegenüber I,5 liegt darin, daß ein bestimmter Zeitpunkt herausgegriffen wurde, an dem die Werte abgelesen und berechnet werden sollten. Um die Versuchsergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde der Punkt „20 Minuten“ herausgegriffen und an diesem die Werte beobachtet.

Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Reaktionsverlauf in einem heterogenen System lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot O \ (a-x).$$

x bezeichnet die umgesetzte Stoffmenge in der Zeit t. Sie entspricht in unserem Falle der entstandenen Menge Wasserstoff.

a ist die Anfangskonzentration der Reaktionsflüssigkeit. Da wir einen genügenden Überschuß an Säure oder Wasser verwenden, kann die Konzentration stets als konstant angenommen werden.

t ist die Versuchszeit in Minuten.

O bedeutet die Oberfläche der reagierenden Substanz. Sie kann mit Hilfe der Korngröße (in dem vorliegenden Falle) berechnet werden. Während des Versuches verändert sie sich und wird um so kleiner, je mehr wir uns dem Ende der Reaktion nähern. Es ließen sich leider mit den vorhandenen Legierungen Versuche mit konstant bleibender Oberfläche nicht anstellen; deshalb müssen wir uns die Berechnung der k-Werte versagen.

Aber die Bedeutung der Konstanten k ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gering, da zu jedem Wert für O ein besonderer für k gehört.

1. Der verwendete Apparat und die Versuchsanordnung waren dieselben wie bei der Bestimmung der Wirkungswerte in I,5. Als Versuchsflüssigkeit diente reines Wasser und solches, dem verschiedene Stoffe zugesetzt wurden, um deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Einwagen wählte ich in der Größenordnung von 0,05 g bis 0,07 g, bisweilen auch etwas größer: 0,12 g. Die Größe der Einwage in den erstgenannten Grenzen hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen zu vernachlässigenden Einfluß. Bei 2- bis 3mal so großen Einwagen ist die Anzahl der abgelesenen ccm nicht mehr der Substanzmenge absolut proportional; denn bei sehr großen Legierungsmengen hat die

Oberfläche einen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung. Das zur Reaktion verwendete Flüssigkeitsvolumen betrug bei den Versuchen 70 ccm. Die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtete ich etwa eine Stunde lang. In den meisten Fällen war dann die ganze Substanzmenge umgesetzt. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs wurde möglichst alle 5 Minuten abgelesen und die Werte in ein Koordinatensystem eingetragen; auf der Abzisse wurde die Zeit vermerkt, auf der Ordinate die ccm. Die Kurven verlaufen gleichmäßig ohne Knickpunkte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen Legierungen innerhalb der ersten 20 Minuten 2- bis 3mal so groß, als in den folgenden Minuten; dann nimmt die Geschwindigkeit ab, je mehr wir uns dem Ende der Reaktion nähern. Eine solche Kurve ist in der folgenden Zeichnung wiedergegeben.

Die Kurven aller Versuche zeigen diesen Verlauf; nur sind sie verschieden steil. Je geringer die Geschwindigkeit ist, um so flacher verlaufen die Kurven.

Tabelle 7.

**Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit**

von 0,07 g Ca/Mg : 70/30%, fein + 70 ccm Wasser

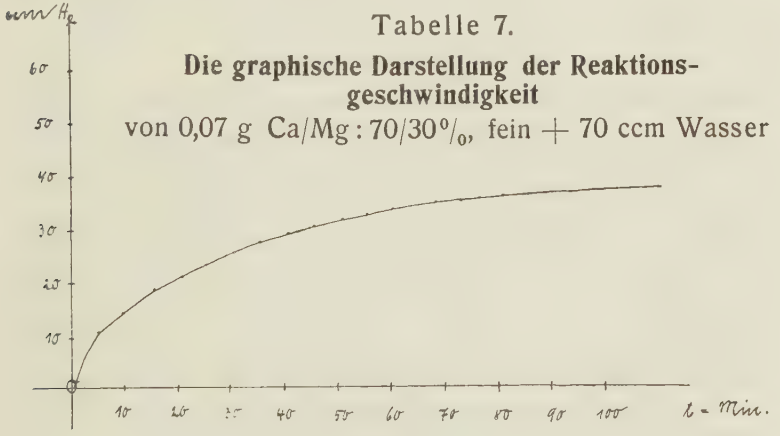


Abb. 2.

2. Bevor ich nun zur Besprechung der Reaktionsgeschwindigkeits-Werte der vorhandenen Legierungen in Wasser und

mit den verschiedenen Zusätzen übergehe, sollen die benutzten Zusätze kurz beschrieben werden.

Destilliertes Wasser diente als Versuchsmedium; auch in Leitungswasser wurden Reaktionsgeschwindigkeits-Werte bestimmt. Sie unterschieden sich kaum von den Versuchsergebnissen in destilliertem Wasser.

Danach untersuchte ich den Einfluß der Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der vorliegenden Legierungen, und zwar wurden NaOH, KOH, $NH_4OH$ und $Ca(OH)_2$ zu Versuchen benutzt. Die verschiedenen Basenlösungen waren $\frac{n}{10}$ bis 2-normal. Die Basen entnahm ich den Standflaschen unseres Laboratoriums. Zu einzelnen Untersuchungen dienten auch ganz reine Reagenzien (Abwesenheit von $SiO_2$ und $CO_2$), die ich selbst darstellte (NaOH, $NH_4OH$) oder von der Firma C. Kahlbaum bezog (KOH). Wegen der geringen Löslichkeit des gebrannten Kalkes, $Ca(OH)_2$ in Wasser, verwendete ich eine gesättigte $\left(\frac{n}{20}\right)$-Lösung als Versuchsmittel und setzte davon die gewünschten Mengen dem destillierten Wasser zu.

Ich nahm sodann die Versuche mit Salzen als Zusätze vor. Ich begann mit den Chloriden. Die verschiedensten Leicht-(Na, K, $NH_4$, Al) Erdalkali-(Mg, Ca, Ba) und Schwermetall-(Cu, Zn, Hg) Chloride ließ ich in Lösung auf die Legierungen einwirken. Ich erhielt auf diese Weise nicht nur neutrale, sondern auch saure und sogar basische Lösungen. Das verwendete Chlorcalcium, $CaCl_2$ enthielt nämlich etwas $Ca(OH)_2$ und reagiert deshalb basisch. So hatte ich Gelegenheit, auch diesen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit zu untersuchen. Von Chlorverbindungen wurde noch das Natriumchlorat zur Umsetzung benutzt. Auch einige Bromide (Na, K) und die entsprechenden Jodide brachte ich zur Einwirkung auf die vorhandenen Legierungen.

Der Gehalt an gelöstem Salz wurde auch hier verschieden

gewählt. Er schwankte zwischen 0,01 und 5 g Molen im Liter. Zum Versuch dienten die festen Salze, die ich annähernd einwog.

Von den Salzen der Schwefelsäure wählte ich ungefähr die entsprechenden wie bei den Chloriden. Die Sulfate der Metalle: Na, K, $NH_4$, Ca, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Mg, Ba, Co reagieren neutral; $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$: Stuckgips ist schwach basisch, und $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ zeigen saure Reaktion. Es wurden von diesen Salzen ebenfalls $\frac{n}{100}$ bis 5n-Lösungen zum Versuch verwendet. Als ein den Sulfaten verwandtes Salz benutzte ich noch das Natriumsulfit (basisch) in $\frac{n}{2}$-Lösung.

Auch die Nitrate kamen zur Einwirkung auf die Legierungen. $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (neutrale Lösungen), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ wurden verwendet. Die Lösungen waren $\frac{n}{2}$ bis $\frac{n}{4}$ an dem gelösten Salze.

Zu einem Versuche benutzte ich auch Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 \cdot 11\,H_2O$ in $\frac{n}{4}$-Lösung.

Die Karbonate fehlten nicht in der Reihe der Versuchssalze. Das basische $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ verwendete ich in verschiedenen Konzentrationen, als $\frac{n}{10}$ bis ln-Lösungen, ebenso $(NH_4)_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ mit 0,01 bis 0,1 g im Liter. Mit dem praktisch nicht löslichen $ZnCO_3 \cdot 10\,H_2O$ stellte ich auch einen Versuch an und konnte nur einen negativen Einfluß beobachten.

Wasserglas als Zusatz in $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{5}$ n- Lösungen möchte ich an dieser Stelle nicht zu erwähnen vergessen.

Von Salzen organischer Säuren ließ ich noch Natriumacetat $\left(\frac{n}{2}\right)$ und Kaliumcyanid $\left(\frac{1}{2}\text{ Mol / l}\right)$ mit den Ca-Legierungen reagieren.

Es können auch noch einige Alkohole an dieser Stelle genannt werden, mit denen ich ebenfalls Versuche anstellte. So setzte ich dem Versuchsmedium gewöhnlichen Alkohol, Amylalkohol und Glycerin zu. 3%ige und auch 96%ige Lösungen wurden zur Reaktion verwendet.

Zum Schluß wären noch einige organische Stoffe wie: Leim, Gelatine (rot und weiß) und Gummi arabicum zu nennen, die bei der Elektrolyse oder anderen chemischen Reaktionen eine besondere Rolle als Passivierungsmittel spielen. Es wurden nur geringe Mengen zur Reaktion benutzt.

Es wäre damit alles zum Verständnis Nötige über die Zusätze gesagt, und wir können mit der Besprechung der Werte der Reaktionsgeschwindigkeit der vorhandenen Ca-Legierungen in Wasser mit den vorher besprochenen Zusätzen beginnen. Bei der sehr großen Anzahl von Versuchen erscheint es mir am übersichtlichsten, die einzelnen Legierungen der Reihe nach abzuhandeln. Die Reihenfolge ergibt sich aus der Wichtigkeit der verschiedenen Legierungen, die sie bei der Herstellung porösen Materials für gewisse Zwecke der Praxis besitzen. Einige der hier zu besprechenden Legierungen werden zum Auftreiben von Beton verwendet. Sie haben deshalb den Namen „Treibmittel" erhalten.

3. Um die Bedeutung der vorliegenden Ca-Legierungen zu erkennen und gegebenenfalls ihre Eignung als Treibmittel im Baugewerbe zu übersehen, werden die einzelnen Legierungen nacheinander vor unserem betrachtenden Auge erstehen. Ihre Reaktionsfähigkeit in den verschiedenen Medien soll gezeigt werden. In einer Tabelle sind jeweils die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Legierung in Wasser mit den verschiedenen Zusätzen zusammengestellt. Die auffälligsten Erscheinungen werden im Anschluß an die Tabelle besprochen.

a) Es interessierten uns zunächst am stärksten die Ca/Zn-Legierungen. Die diese Legierungen herstellende Fabrik wünschte die Reaktionsfähigkeit der Ca/Zn-Legierungen von

der Zusammensetzung: 50/50, 65/35 und 70/30 % zu erfahren, um daraus ihre Eignung als Treibmittel zu erkennen, und um sie unter Umständen weiter herzustellen. Die folgende Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeitswerte der Legierung: Ca/Zn:50/50 in Wasser mit verschiedenen Zusätzen. Die Werte stellen die Anzahl ccm dar, die von einem Gramm der Legierung innerhalb von 20 Minuten entwickelt werden.

Die Tabelle ist so eingerichtet, daß in der obersten Horizontalreihe die Anionen der Zusätze, in der vordersten Vertikalreihe die entsprechenden Kationen stehen. Die Anordnung der Säurereste bzw. der Metalle geschah entsprechend den Gruppen des periodischen Systems. Die Anionen beginnen mit der Halogengruppe, die Kationen mit der Alkaligruppe. Beide enden bei den amphoteren Elementen der dritten Gruppe bzw. bei den schwachen Säuren der vierten Gruppe. In der ersten Horizontalreihe sind den Cl-Ionen noch die OH-Ionen vorangesetzt; wie ersichtlich, beginnt die Vertikalreihe mit dem Wasserstoff. Als Vergleichswert für die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit soll der aus der Legierung mit destilliertem Wasser in 20 Minuten erhaltene Wert in ccm pro Gramm Legierung genommen werden. In der Tabelle steht er als erste Größte links oben; darunter ist auch der entsprechende Wert aus Leitungswasser verzeichnet.

Zwischen destilliertem Wasser und Leitungswasser als Reaktionsflüssigkeiten ergeben sich gewisse Differenzen; die Reaktionsgeschwindigkeit in destilliertem Wasser ist größer als in Leitungswasser (146,5 : 127,3 = 13 %) und zwar um 13 %. Die vorhandenen Na-Ionen und $SO_4$-Ionen vermindern wahrscheinlich die Umsetzungsgeschwindigkeit. Hat die Legierung vier Monate gestanden, und wird nach dieser Zeit ihre Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, so gibt sie die darunterstehenden Werte (97,8 : 78,8), die etwa eine Differenz von 19 % gegen die oberen aufweisen. Dieser Unterschied ist mit der Oxydation durch den Luftsauerstoff zu erklären; die

## Tabelle 8.

**Die Reaktionsgeschwindigkeitswerte der Legierung:**

| | OH | Cl | $ClO_3$ | Br | J | $SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 146,5 dst. (217,9)<br>125,5 Ltg. (218,2)<br>98,1 dst. (219,9)<br>76,9 im<br>92,1 Dun-<br>100,1 keln | n : 409,3<br>411,7<br>418,3<br>418,6<br>421,7<br>425,1 | | | | |
| Na | $\frac{n}{4}$ : 42,6<br>„ 50° : 126,7<br>n : 0,0<br>„ 50° : 0,0 | $\frac{n}{2}$ 0° : 96,4<br>20° : 189,9<br>„ 50° : 184,7<br>2 n : 205,3 | $\frac{n}{5}$ : 185,3 | $\frac{n}{10}$ : 118,5<br>n : 171,0 | $\frac{n}{7}$ : 148,3<br>1,5 n : 103,2 | $\frac{n}{10}$ : 71,3<br>n 50° : 157,8 |
| K | $\frac{n}{5}$ 50° : 95,2 | n : 137,1<br>„ : 186,4<br>3 n : 172,4 | | $\frac{n}{30}$ : 81,3<br>$\frac{n}{4}$ : 138,2 | $\frac{n}{16}$ : 115,3<br>$\frac{3}{4}$ n : 110,4 | $\frac{n}{15}$ : 130,6 |
| $NH_4$ | $\frac{n}{10}$ : 158,6<br>n : 112,9<br>10 n 0° : 52.7<br>„ 20° : 6,7 | n : 226,3<br>„ : 237,1 | | | | 2 n : 98,4 |
| Cu | | n : 86,8<br>3 n : 70,8 | | | | $\frac{n}{3}$ : 47,7 |
| Mg | | n : 211,0<br>„ : 217,7<br>„ : 241,3<br>5 n : 247,4<br>„ : 253,3<br>„ : 271,5 | | | | 3 n : 39,7 |
| Ca | $\frac{n}{20}$ 0° : 47,3<br>„ 20 : 59,5<br>„ 50 : 262,1 | $\frac{n}{2}$ : 235,4 W. fr.<br>6 n : 218,9 W. fr. | | | | $\frac{n}{200}$ : 152,3 ($2H_2O$)<br>$\frac{n}{80}$ : 101,3 ($2H_2O$)<br>$\frac{n}{40}$ 20° : 84,9 ($2H_2O$)<br>„ 50° : 157,5 ($2H_2O$)<br>$\frac{n}{70}$ : 154,4 ($1/2H_2O$)<br>$\frac{n}{35}$ 0° : 65,5<br>„ 50° : 157,0 |
| Zn | | $\frac{n}{2}$ : 87,9 W. fr.<br>„ : 191,0 „ „<br>5 n : 87,3 „ „ | | | | $\frac{n}{14}$ : 100,1<br>n : 0,0<br>7 n : 32,6 |
| Ba | | $\frac{n}{4}$ : 125,3<br>„ : 182,0<br>„ : 205,3<br>n : 226,3<br>„ : 233,4 | | | | $\frac{n}{200}$ : 106,9 |
| Hg | | $\frac{n}{200}$ : 138,0 | | | | |
| Al | | n : 241,7 | | | | |
| Co | | | | | | $\frac{n}{60}$ : 145,6 |

## Tabelle 8 (Fortsetzung).

Ca/Zn : 50/50 % (Theor.: 451,1 ccm/g, prakt.: 400,6 ccm/g)

| $SO_3$ | $NO_3$ | $HPO_4$ | $CO_3$ | $CH_3COO$ | CN | Verschiedene Stoffe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Alkohole:<br>$C_2H_5OH$, 13 %: 129,9<br>„ 13 %: 175,7<br>„ 13 %: 226,4<br>„ 96 %: 8,1<br>$C_3H_7OH$, 3 %: 130,3<br>Glycerin, 3 %: 117,1 |
| $\frac{n}{2}$ : 63,1 | 0,8 n : 8,5 | $\frac{n}{40}$ : 79,1 | $\frac{n}{20}$ : 50,6<br>$\frac{n}{6}$ : 38,7<br>$\frac{n}{2}$ : 0,0 | $\frac{n}{3}$ : 128,6 | | Wasserglas:<br>$\frac{n}{600}$ : 51,3<br>$\frac{n}{60}$ : 82,4 |
| | | | | | $\frac{n}{2}$ : 98,0 | Leim<br>0,01 %: 141,5<br>0,1 %: 110,3 |
| | | | $\frac{n}{14}$ : 53,5<br>$\frac{n}{3}$ 0°: 51,4<br>„ : 53,0<br>n : 244,7 | | | Gelatine, weiß:<br>2 %: 109,7<br>9 %: 118,1<br>Gelatine, rot:<br>0,01 %: 81,5<br>0,1 %: 96,6 |
| | | | | | | Gummi, arabicum:<br>0,01 %: 140,9<br>0,1 %: 112,9 |
| | $\frac{n}{2}$ 50°: 26,2<br>1.5 n : 31,9 | | | | | **Zement/Sand-Gemisch: 1 : 4** |
| | | | | | | 0,1 % Leg. + Z/S: 3,8 ccm/g<br>0,2 % Leg. + Z/S: 30,2 ccm/g<br>0,42 % Leg. + Z/S: 59,7 ccm/g (148,9)<br>0,42 % Leg. + Z/S: 67,1 ccm/g (125,7) |
| | n 0°: 0,0<br>„ 50°: 24,5<br>4 n : 0,0 | | nl. : 147,4 | | | |
| | n : 22,7<br>3 n : 9,3 | | | | | |

Legierung ist also weniger wirksam geworden. Läßt man die Umsetzung im Dunkeln vorsichgehen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch geringer (92,1 : und 76,9 ccm/g).

NaOH-Lösung, $\frac{n}{4}$ oder n hat einen stark passivierenden Einfluß auf die Legierung; die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit betragen kaum noch den vierten Teil der gegen Wasser gefundenen. Die vorhandenen OH-Ionen erzeugen wahrscheinlich auf der Legierung eine Schutzschicht von Metallhydroxyd, welches die weitere Umsetzung hindert. Wie bekannt, bewirkt Temperaturerhöhung eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit; bei Erwärmung um 10° C wird eine zwei- bis dreimal so große Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. In dem vorliegenden Falle bei einer Temperatur von 50° C, — also einer Erhöhung um 30° C, — wächst die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Dreifache des Wertes, den die Umsetzung bei 20° C liefert. Die Geschwindigkeit ist etwa so groß, wie bei der Reaktion der Legierung mit reinem Wasser. KOH ist noch weniger wirksam; der Wert bleibt auch bei 50° C um 25% hinter dem in NaOH gefundenen zurück. Eine $\frac{n}{20}$ $NH_4OH$-Lösung gibt eine etwa 8%ige Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Wasser. Die 2n-Ammoniaklösung vergrößert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht weiter. (Man könnte an die Möglichkeit einer Komplexbildung denken.) Die Geschwindigkeit sinkt; die OH-Ionen Konzentration ist wahrscheinlich schon zu groß. Bei 0° C sinkt der Wert auf die Hälfte. Gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung gibt bei 0° C und bei Zimmertemperatur den halben Wasserwert. Unter „Wasserwert" verstehen wir die Anzahl ccm Wasserstoff, die ein Gramm Legierung bei der Umsetzung mit reinem Wasser nach 20 Minuten entwickelt hat. Dieser Wert ist einer der Vergleichsgrößen unserer Untersuchungen.

Eine Temperaturerhöhung auf 50° C steigert die Reaktions-

geschwindigkeit auf das Fünffache. Der Wert liegt 44% höher als in reinem Wasser.

Die OH-Verbindungen können also die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen nicht vergrößern. Die Tatsache ist verständlich; denn bei der Umsetzung entsteht schwerlösliches Calciumhydroxyd, das auf der Legierung selbst und in der Lösung die weitere Einwirkung des Lösungsmittels erschwert oder ganz verhindert.

Nun sei ein Blick auf die Chloride als Reaktionszusätze getan. Es sei voraus bemerkt, daß wir in dieser Gruppe die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten finden. Das bei der Umsetzung entstehende Calciumchlorid ist leicht löslich. Diese Tatsache ist wohl der Hauptgrund für die großen Werte. Vor den Wirkungswerten der Legierungen in Metallchlorid-Lösungen stehen noch einmal die mit Salzsäure erhaltenen. Und nun zu den Salzlösungen.

Eine $\frac{n}{2}$ Kochsalzlösung ergibt bei Zimmertemperatur Werte, die um 23% höher liegen, als die in Wasser gefundenen. Bei 0° C ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur halb so groß als bei 20°. Eine Temperatursteigerung auf 50° C erhöht sie nicht. Größere Konzentration (2n-Lösung) steigert die Reaktionsgeschwindigkeit nur um einige Prozente (7%). Eine n-Kaliumchlorid-Lösung verhält sich ähnlich. Der höhere Prozentgehalt an Salz hat auch hier keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung. n-Ammoniumchlorid-Lösung liefert Werte, welche die Wasserwerte um etwa 35% überschreiten; der Gedanke an die Komplexbildungsfähigkeit des $NH_3$ taucht hier wieder auf. Setzt man $^1/_2$ g Mol Magnesiumchlorid dem Wasser zu, so erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit noch etwas stärker als bei Ammoniumchlorid; man darf nicht vergessen, daß die Lösung an Cl-Ionen doppelt so stark konzentriert ist als bei dem $NH_4Cl$; Magnesium ist ja bekanntlich eine zwei-säurige Base. Eine größere Konzentration an $MgCl_2$ hat kaum einen

Einfluß auf das weitere Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Calciumchlorid, $CaCl_2$ gibt etwa die gleichen Werte als $MgCl_2$. Hier ist die Konzentration an $CaCl_2$ der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional. Die höhere Konzentration an Ca-Ionen ist zu berücksichtigen und erklärt wohl das Sinken der Geschwindigkeit. Eine $\frac{n}{4}$-Bariumchlorid-Lösung beschleunigt die Umsetzung etwa in dem Maße wie NaCl; die normale Lösung kommt an Wirkung der n-$NH_4Cl$-Lösung gleich. Auch der Einfluß der Schwermetallsalze oder edelerer Metalle wurde untersucht. Kupferchlorid, $CuCl_2$ in $\frac{n}{2}$ oder 2n-Lösung ergab geringere Werte als Wasser; ebenso eine $\frac{n}{3}$ oder 3n-Zinkchlorid-Lösung. Die Salzkonzentration spielte keine Rolle. Werte aus der Umsetzung der Legierung mit $\frac{n}{100}$-Quecksilberchlorid-Lösung erreichten ungefähr die Höhe der Wasserwerte. Wasserfreies Aluminiumchlorid, $AlCl_3$ in n-Lösung beschleunigt in dem gleichem Maße wie $MgCl_2$. Es hydrolysiert stark und gibt ein saures Reaktionsmedium. Auch ein Salz der Chlorsäure wurde zum Versuch herangezogen. Natriumchlorat, $NaClO_3$ erhöht ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 20%. [$Ca(ClO_3)_2$ ist leicht löslich; vielleicht ist dies der Grund für die größere Reaktionsgeschwindigkeit.]

Die Bromide und Jodide sind wenig wirksam. Bei den Bromiden scheint die Konzentration die Umsetzungsgeschwindigkeit zu beeinflussen; verdünnte Lösungen $\left(\frac{n}{100}\text{ bis }\frac{n}{3}\right)$ ergeben geringere Werte als die in reinem Wasser gefundenen. Dagegen erhöht eine n-Lösung von Natriumbromid, NaBr die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 14%. Die Jodide reagieren umgekehrt; die kleinere Salzmenge ergibt Werte, die den Vergleichswert erreichen. Bei

größerer Konzentration an Salz (n-Lösung) sinkt die Umsetzungsgeschwindigkeit um etwa 30% des Wasserwertes.

In der Tabelle folgen nun die Sulfate. Sie haben im allgemeinen einen mäßigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit; in einigen Fällen überschreiten ihre Werte den Vergleichswert; aber auch dann nur um wenige Prozente. Temperaturerhöhungen tragen bisweilen dazu bei; z. B. bei $Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$ und bei $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei einer Temperatur von 50° C. Eine Änderung in der Konzentration ist insofern wirksam, als die geringe $SO_4$-Ionenkonzentration die Umsetzung weniger hindert als die größere. Die im Vergleich zu Na und Ca edlen Metalle wie Zink und Cobalt haben aus der Sulfatgruppe den günstigsten Einfluß. Sie veranlassen die höchsten Werte. Kupfersulfat, $CuSO_4$ wirkt passivierend.

Das Natriumsalz der schwefligen Säure ließ ich auch mit der Legierung reagieren. Die basische Wirkung des Salzes behinderte die Umsetzung der Legierung mit der Lösung; der erhaltene Wert beträgt fast nur ein Drittel des Wasserwerts.

In den Nitraten begegnen wir zum erstenmal Salzen, die eine sehr stark passivierende Wirkung auf die Umsetzung haben. Nitratlösungen reagieren, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sehr schwach oder gar nicht mit der Legierung. Höhere Konzentration oder Temperatursteigerung ändern nichts an der Trägheit der Reaktion. Man hat den Eindruck, als wenn sich auf der Oberfläche der reagierenden Legierung eine schützende Schicht von Hydroxyd oder Oxyd bildet, die eine weitere Umsetzung unmöglich macht. Das Zink scheidet sich in einer Nitratlösung immer grauweiß aussehend ab; in anderen Salzlösungen hat es ein tiefschwarzes Aussehen. Es ist an dieser Stelle noch zu erwähnen, daß verdünnte Salpetersäure, von der gleichen Konzentration wie die zum Versuch verwendete Salzsäure, nicht imstande ist, die Legierung vollständig zu lösen. Diese Beobachtung wird gestützt durch die erhaltenen Werte

und die Tatsache, daß das nicht gelöste Material auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Lösung geht.

Das Anion $HPO_4''$ liefert wenigstens den halben Wasserwert.

In der nächsten Vertikalspalte der Tabelle stehen die Versuchswerte der Legierung aus Carbonatlösungen. Die Zahlen betragen fast nur ein Drittel des Vergleichswertes. Der Einfluß dieser Lösungen scheint auch negativ zu sein. Die Alkalicarbonate zeigen kleine Werte. Die Konzentration hat keine Bedeutung. Zinkcarbonat fällt aus der Reihe der Carbonate heraus; dafür ist es auch praktisch unlöslich.

Die Werte aus Lösungen von Natriumazetat und Kaliumcyanid blieben auch um 13% bezw. 33% hinter dem Wasserwert zurück. Die genannten Salze wirken also auch negativ auf die Lösungsgeschwindigkeit der Legierung ein.

Nun folgen noch einige Vertreter aus der vierten Gruppe des periodischen Systems, Substanzen aus der Kohlenstoffchemie. Die Alkohole sind in schwacher Annäherung dem Wasser an die Seite zu stellen. Gewöhnlicher Alkohol in 3%iger Lösung erreicht bei der Umsetzung mit Legierung die Werte des Wassers. Höhere Konzentration ergibt eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit. Von Amylalkohol und Glycerin ist annähernd das gleiche zu sagen; jedenfalls bewegen sich die Zahlenergebnisse in der Höhe des Wasserwerts.

Die allgemein als Passivierungsmittel bekannten Stoffe: Leim, Wasserglas, Gelatine, Gummi arabicum setzen ein wenig in Erstaunen. Die erhaltenen Werte liegen zwar größtenteils unter den aus Wasser bestimmten, einige erreichen sogar die Wasserwerte; aber man erwartet natürlich ein gänzliches Fehlen der Reaktion. Die beiden ersten Stoffe reagieren basisch gegen Lakmus, die übrigen sauer; vielleicht läßt sich aus dieser Tatsache ein klärender Schluß ziehen.

An obige Beobachtungen schließen sich noch einige Versuche, in welchen die Legierung, mit Zement und

Sand (1 : 4) gemischt, in Wasser zur Einwirkung gebracht wurde. Die Größe der Einwagen an Legierung ist etwa die gleiche wie zuvor. Die erhaltenen Werte bleiben ziemlich weit hinter den gewöhnlichen Wasserwerten zurück. Das basische Medium, welches der Zement schafft, darf dafür wohl als verantwortlich angesehen werden.

Wenn man nun das gesamte Tatsachenmaterial überblickt, so kommt man zu dem Schluß, daß die Anionen eine sehr viel größere Bedeutung als die Kationen besitzen. Diese Tatsache ist jedoch auf einige Gruppen beschränkt und nimmt stark ab, je mehr wir uns den amphoteren Elementen des periodischen Systems nähern. Der Grund für den augenfälligen Einfluß einzelner Säuregruppen, wie z. B. der Halogene, auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ca/Zn-Legierung von der Zusammensetzung: 50/50% ist meiner Ansicht nach in der Möglichkeit zu suchen, leichtlösliche Salze zu bilden. Anders ausgedrückt würde es heißen: Es entstehen bei der Reaktion der Legierung mit einer Chloridlösung keine schwerlöslichen Produkte, welche die weitere Umsetzung erschweren oder hindern könnten. Diese Annahme würde als Erklärung für die geringeren Werte bei der Umsetzung in Sulfat- und Carbonatlösungen geeignet sein. Diese Theorie läßt sich aber nicht auf die Nitrate anwenden; denn auch Calciumnitrat ist leicht löslich. Um die sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeits-Werte aus Nitratlösungen verständlich zu machen, muß man an die Möglichkeit denken, daß bei der Reaktion Hydroxyde oder Oxyde entstehen können. Der eigentümliche weiße Beschlag auf den Zinkflocken wäre wohl auch eine augenfällige Stütze der obigen Annahme.

Die Bedeutung der Kationen für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen von Legierungen in Salzlösungen und für die daraus bestimmten Wirkungswerte ist gering. Das $NH_4$-Ion fällt ein wenig aus der Reihe der

Leichtmetalle heraus; aber es fehlen ihm auch sonst manche Metalleigenschaften.

b) Es fällt vielleicht auf, daß bisher nur dem Calcium große Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Man könnte zu der berechtigten Annahme kommen, daß auch das mit dem Ca legierte Zink einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung hat, zumal da es sich mit Wasser nicht umsetzt, und infolgedessen in allen Reaktionen ungelöst im Reaktionsgemisch bleibt. Hat es vielleicht eine hindernde Wirkung auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Legierung?

Es wird deshalb hier ein Kapitel über die Reaktionsfähigkeit des metallischen Calciums eingeschoben.

Zu den Versuchen standen uns Ca-Späne zur Verfügung. Man hört und liest oft die Theorie, daß beim Auflösen von Legierungen in verdünnten Säuren Lokalströme zwischen den Bestandteilen entstehen, welche die Reaktionsfähigkeit der Komponenten in der neuen Bindung stark erhöhen. Man erinnere sich an reinstes Zink, das mit verdünnter Schwefelsäure kaum reagiert, und beim Berühren mit einem Platindraht sofort Wasserstoff aus der Lösung entwickelt.

Ob Calcium auf Zink in der vorbesprochenen Legierung auch diesen fördernden Einfluß hat, ließ sich nicht feststellen. Ca reagiert mit Wasser sehr stürmisch, so daß auch unter Zuhilfenahme des Mikroskops nichts mit Bestimmtheit zu beobachten war. Ebenso negativ verlief der Versuch, Ca mit einem Platindraht zu aktivieren; scheinbar kamen die Wasserstoffbläschen dichter nacheinander; aber das Pt konnte vielleicht auch nur mechanisch die auf dem Ca sich bildende Hydroxydschicht entfernt haben und dadurch eine größere Wasserstoffentwicklung vortäuschen. Die Bestimmung des Wirkungswerts war also die einzige Quelle, die bei einem Vergleich mit der Ca/Zn-Legierung weiterführen konnte.

Die Ca-Späne wurden in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Liegen sie zwei Tage lang an der Luft, so haben sie ein schwarzgraues Aussehen angenommen; ihr

Tabelle 9.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Calcium.**
(Theor.: 559,2 ccm/g, prakt. 483,5 ccm/g.)

| | OH | Cl | $SO_4$ | $SO_3$ | $CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 403,7<br>(459,3) | | | | |
| Na | $\frac{n}{5}$ : 94,0<br>2n : 14,4 | $\frac{n}{8}$ : 389,4<br>(491,5) | n : 321,4 | $\frac{n}{6}$ : 199,1 | |
| $NH_4$ | $\frac{n}{2}$ : 429,9<br>5n : 319,2 | | $\frac{n}{10}$ : 500,5 | | $\frac{n}{10}$ : 380,9 |
| Ca | $\frac{n}{20}$ : 430,0<br>(483,5) | $\frac{n}{100}$ : 498,9 | | | |

Gewicht hat sich in dieser Zeit um 17 % erhöht. Das metallische Ca wird also durch den Luftsauerstoff angegriffen und verändert.

Ca löst sich in Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf, in Säuren fast explosionsartig. Ein Gramm Ca soll theoretisch 599,2 ccm Wasserstoff aus Wasser freimachen. Praktisch erhielten wir aus unserem Produkt nur 483,5 ccm $H_2$, also etwa 13 % $H_2$ weniger. Dieser Verlust entspricht dem durch den Sauerstoff der Luft veränderten Teil des Calciums.

Ein Gramm Ca entwickelt mit reinem Wasser in 20 Minuten 403,7 ccm $H_2$. Dieser Wert sei wieder die Grundlage zum Vergleich mit den übrigen Größen, die in Wasser mit verschiedenen Zusätzen gefunden wurden.

Die Auflösung des Calciums in NaOH ging langsamer als in reinem Wasser. Die basische Reaktion der NaOH verhindert auch hier das Erreichen des Wasserwerts. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt nur den 5. Teil des Vergleichswerts. Eine Steigerung der Konzentration veranlaßt ein

weiteres Sinken der Wirkungswerte. Ammoniak bewirkt eine Beschleunigung der Umsetzung trotz des basischen Ausschlags, wenn die Erhöhung auch nur 6 % des Wasserwertes beträgt. Eine größere Konzentration an $NH_4OH$ macht die Erhöhung wieder rückgängig (20 % unter der Norm). Der Gedanke der möglichen Komplexbildung läge hier recht nahe. Die gesättigte Calciumhydroxyd-Lösung $\left(\frac{n}{30}\right)$ hat den gleichen Einfluß wie die normale Ammoniak-Lösung.

Mit einer $\frac{n}{40}$ Kochsalzlösung hat Ca dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit wie mit Wasser. Eine höhere Salzkonzentration beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit günstig. Diese Annahme läßt sich aber durch Versuche nicht belegen, weil infolge apparativer Schwierigkeiten bei der sehr heftigen Reaktion die Werte nicht genau zu beobachten sind. Die im Augenblick des Reaktionsbeginns entstehende Wasserstoffmenge hat einen gewaltigen Druck, dem das Quecksilber des Azotometers nicht standhalten kann; ein Teil des Gases entweicht bei großer NaCl-Konzentration durch das Niveaugefäß.

In der Reihe der Sulfate hat das Ammoniumsulfat einen stark beschleunigenden Einfluß. Der Wert übersteigt den in Wasser gefundenen um 24 %. Natriumsulfat erreicht nicht einmal den Wasserwert, der um 18 % darüber liegt.

Ammoniumcarbonat wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit fast wie reines Wasser; sein Einfluß ist ein wenig geringer.

Noch schwächer ist die Wirkung von Natriumsulfit, $Na_2SO_8$. Es wird aus einem Gramm Ca nur die halbe Anzahl ccm Wasserstoff erhalten, als bei seiner Umsetzung mit reinem Wasser.

Die Werte zeigen also wieder, daß die Chloride den stärksten positiven Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Ca haben. Daneben, zwar nicht ganz als Einzelfall,

Tabelle 10.

**Die Wirkungswerte des Ca und der Ca/Zn-Legierung 50/50 %.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | In Säure am Ende der Reaktion: | | | |
| Ca | 559,2 ccm/g (theor.) | | 483,5 ccm/g (prakt) = 13 % | Differenz |
| Ca/Zn | 451,1 „ „ | | 417,5 „ „ = 7,4 % | „ |
| | In Wasser am Ende der Reaktion: | | | |
| Ca | 559,2 ccm/g (theor.) | | 483,5 ccm/g (prakt.) = 13 % | Differenz |
| Ca/Zn | 273,3 „ „ | | 237,2 „ „ = 13 % | „ |
| | In Wasser nach 20 Minuten der Reaktion: | | | |
| Ca | 559,2 ccm/g (theor.) | Ca | 403,7 ccm/g (prakt.) = 27,8 % | Differ. |
| Ca | 483,5 „ (prakt.) | Ca | 403,7 „ „ = 16,5 % | „ |
| Ca/Zn | 273,3 ccm/g (theor.) | Lg. | 146,5 ccm/g (prakt.) = 46,4 % | Differ. |
| Ca/Zn | 237,2 „ (prakt.) | Lg. | 146,5 „ „ = 38,2 % | „ |

jedoch ein wenig aus der Reihe herausrückend, steht die starke Wirkung des Kations „$NH_4$“. Beide Tatsachen glauben wir mit Hilfe der früheren Überlegungen erklären zu können.

Die Werte zeigen, daß das Zink die Reaktionsgeschwindigkeit des Calciums zwar herabsetzt; aber dieser hemmende Einfluß ist gut, denn dadurch wird das Ca zu einem in der Praxis brauchbaren Treibmittel, zu einer Substanz, die als Lockerungsmittel für dichte Baustoffe Verwendung findet. Seine große Reaktionsfähigkeit wirkt sich in der Legierung nicht mehr in einem sehr kurzen Zeitraume aus, sondern wird auf einen größeren verteilt. Man kann also die Eigenschaften des Ca mit denen der Legierung nicht direkt vergleichen; denn das Ca hat durch seine Bindung mit dem Zn seine charakteristischen Eigenschaften ein wenig verändert.

c) Nach dieser Abschweifung zu dem sehr reaktionsfähigen Ca kehren wir zu der nächsten Ca/Zn-Legierung zurück. Das Verhältnis an Ca und Zn war darin: 65/35 %. Dieses Prozentverhältnis ist von Wichtigkeit, denn es wurde hier eine Legierung erhalten, die sich besonders leicht pulverisieren läßt. Die Teilchen sind staubfein.

Schon ein flüchtiger Blick auf die Tabelle 11 und gegebenenfalls ein kurzer auf die Zusammenstellung der Werte von Ca/Zn: 50/50 % in den verschiedenen Lösungen zeigt, daß wir es mit einer reaktionsfähigeren Legierung zu tun haben als zuvor. Der theoretische und der praktische Wirkungswert in Säure und in Wasser sind höher als bei der vorbesprochenen Legierung.

Tabelle 11.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Zn: 65/35 %.**
(Theor.: 483,4 ccm/g, prakt.: 427,9 ccm/g.)

| | OH | Cl | $SO_4$ | $NO_3$ | Lg + Zement |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $H_2O$ Leg. |
| H | 0°: 201,5<br>20°: 192,4<br>(260,1)<br>20°: 193,7 | $\frac{n}{3}$: 412,6<br>$\frac{n}{3}$: 434,1<br>$\frac{n}{3}$: 437,1 | | $\frac{n}{20}$: 63,0<br>$\frac{n}{2}$: 58,2 | 70 ccm + 1,0 %: 175,2 (284,7)<br>7 „ + 1,0 %: 153,0 (222,2) |
| Na | | n: 299,9<br>n: 313,5 | | | 7 „ + 0,8 %: 130,2 (211,9)<br>70 „ + 0,6 %: 171,2 (291,1) |
| Mg | | $\frac{n}{3}$: 282,4 | | | 4,5 „ + 0,4 %: 144,2 (229,6) |
| Ca | $\frac{n}{30}$: 0°: 112,1<br>$\frac{n}{30}$: 20°: 184,3<br>$\frac{n}{30}$: 50°: 349,5 | | $\frac{n}{60}$: 0°: 128,1<br>$\frac{n}{60}$: 20°: 235,4<br>$\frac{n}{60}$: 50°: 339,2 | | 4,5 „ + 0,4 %: 114,1 (221,0)<br>4,5 „ + 0,25 %: 126,7 (257,4)<br>4,5 „ + 0,1 %: 150,5 (204,6) |
| Al | | | | n 50°: 87,8 | |

Wieder beeinflussen die Hydroxydlösungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung negativ; eine Temperaturerhöhung steigert sie auf den doppelten Wasserwert; vgl. $Ca(OH)_2$ in Tabelle 11.

Bei Zusatz von Chloriden erhielten wir wie bei der vorherbesprochenen Legierung die höchsten Werte. Sie überschreiten den Vergleichswert um 54 bis 61 %.

Auch die Sulfate erhöhen die Umsetzungsgeschwindigkeit der Legierung. Die Zahlenwerte wachsen bis auf 21 % über den Normalwert. Bei einer Temperatur von 50° C beträgt die Zunahme der Anzahl ccm $H_2$ pro Gramm Legierung 74 % des Wasserwertes. Diese Beobachtungen müssen wohl mit der gesteigerten Reaktionsfähigkeit erklärt werden.

Interessant sind wieder die geringen Werte aus Nitratlösungen. Die Temperatur spielt keine Rolle. Auch die Salpetersäure selbst vermag die Geschwindigkeit nicht zu erhöhen. Sie löst nicht einmal die gesamte Legierung auf. Die Reaktion bleibt weit vor dem Ende stehen.

Die hier angeschlossenen Versuche, Legierung in Gegenwert von Zement oder von einem Zement/Sand-Gemisch mit Wasser reagieren zu lassen, sollen zeigen, daß die vorhandene Menge Legierung auf die Geschwindigkeit der Reaktion kaum einen Einfluß hat. In einer kleinen Wassermenge setzt sie sich ein wenig langsamer um, als bei Anwesenheit von sehr viel Wasser. Auf diese Weise lassen sich die größeren Werte erklären.

Es sei zusammenfassend noch einmal auf die größere Umsetzungsgeschwindigkeit der Legierung Ca/Zn : 65/35 % im Vergleiche zu der Legierung Ca/Zn : 50/50 % hingewiesen. Die Legierung Ca/Zn von der Zusammensetzung : 65/35 % würde sich also noch besser zum Auftreiben von Zement eignen.

d) Bei der nun zu besprechenden Legierung: Ca/Zn : 70/30 % wächst die Reaktionsfähigkeit noch um einige Grade. Der theoretische Wirkungswert: 494,3 ccm/g Legierung, der praktische: 412,6 ccm/g sind größer als bei Ca/Zn : 50/50 %. Sie sind etwa die gleichen wie bei Ca/Zn : 65/35 %. Der höhere Prozentgehalt an Ca gibt auch die größere Möglichkeit einer Veränderung der Legierung durch den Sauerstoff der Luft. Hand in Hand damit geht das beobachtete Sinken des Wirkungswertes gegenüber der Legierung Ca/Zn : 65/35 %. Aber die Anzahl ccm Wasserstoff pro Gramm Legierung,

die in 20 Minuten aus Wasser freigemacht werden, ist zum Teil größer als bei der vorher behandelten Legierung: Ca/Zn: 65/35 %. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg also.

Die $Ca(OH)_2$-Lösung hält in der Größe der Werte mit Wasser nicht ganz Schritt; die Ca-Ionenkonzentration ist wohl jetzt schon in Betracht zu ziehen.

Chlorionen erhöhen die Umsetzungsgeschwindigkeit wieder ganz beträchtlich. Wir finden eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um 33 bis 50 % des Wasserwertes. Bei 0° C ist sogar ein Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit um 22 % zu beobachten.

Ein Zusatz von Sulfaten, zumal von Calciumsulfat, läßt die Werte sinken. Die Erklärung ist die gleiche wie oben.

Tabelle 12.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Zn: 70/30 %.**
(Theor.: 494,3 ccm/g, prakt.: 412,6 ccm/g).

| | OH | Cl | $SO_4$ | Lg + 10 g Zement |
|---|---|---|---|---|
| H | 0°: 178,7<br>20°: 240,6<br>(279,1)<br>20°: 252,8<br>(309,2)<br>20°: 290,1 | $\frac{n}{3}$: 410,1<br>$\frac{n}{3}$: 415,1 | | $H_2O$ Lg<br>4 ccm + 1,00 %: 185,3 (231,6)<br>5 „ + 1,00 %: 255,4<br>4 „ + 0,8 %: 170,5 (243,9)<br>4 „ + 0,4 %: 141,6 (243,3) |
| Na | | n 0°: 319,3<br>n 20°: 338,8<br>n 20°: 392,1 | | $H_2O$ Lg + 25 g Zement/Sand 1 : 4<br>4 ccm + 0,4 %: 141,6 (243,3)<br>4 „ + 0,4 %: 144,2 (255,4)<br>4 „ + 0,25 %: 194,4 (264,5)<br>4 „ + 0,1 %: 93,8 (132,6) |
| Ca | $\frac{n}{30}$ 0°: 140,5<br>$\frac{n}{30}$ 20°: 206,6 | | $\frac{n}{60}$ 0°: 160,2<br>$\frac{n}{60}$ 20°: 187,3 | |

In Gegenwart von Zement halten sich die Reaktionsgeschwindigkeitswerte etwa in gleicher Höhe; jedoch liegen sie tiefer als in reinem Wasser. Die Größe der Einwage ist bisweilen von Bedeutung. Eine sehr kleine Legierungsmenge gibt in 20 Minuten eine verhältnismäßig sehr kleine Wasserstoffmenge. Es läßt sich also ganz allgemein sagen,

daß bis auf kleine Ausnahmen überall die Reaktionsfähigkeit dem höheren Ca-Gehalt entspricht.

e) Damit wären die Beobachtungen der reinen Ca/Zn-Legierungen beendet. Wir kommen nun zur Besprechung ähnlicher Ca-Legierungen. Bevor dies geschieht, soll noch eine Ca/Zn-Legierung behandelt werden, die einige Gewichtsprozente Magnesium enthält.

Die Legierung: Ca/Mg/Zn: 70/15/15 dürfte in manchen Eigenschaften noch die Anwesenheit von Zn bemerken lassen. Ihre Reaktionsfähigkeit wird mit sinkendem Gehalt an Zn und trotz des Vorhandenseins von Mg vielleicht weiter steigen.

Die Tabelle 13 gibt über alle Eigenschaften Auskunft. Der theoretische Wirkungswert der Legierung: Ca/Mg/Zn: 70/15/15 ist um 17% gegenüber der zuletzt besprochenen Legierung: Ca/Zn: 70/30 gestiegen. Auch der praktische nahm in demselben Verhältnis zu.

Ähnlich ist es mit dem Wirkungswert der Legierung in Wasser, wenn die Umsetzung bis zu ihrem Ende beobachtet wird. Betrachtet man den Wasserwert der Legierung nach 20 Minuten, so ist festzustellen, daß er um ein Drittel hinter dem entsprechenden Wert der Legierung Ca/Zn: 70/30 trotz gleichen Ca-Gehalts zurückbleibt. Der Grund dafür ist noch nicht ganz erkannt; wahrscheinlich trägt an dem niederen Wert auch das Mg die Schuld; es ist, wie bekannt, in reinem Zustand stets mit einer Oxydhaut bedeckt, welche die Umsetzung mit Wasser erschwert. Etwas ähnliches müssen wir in der Legierung annehmen. Wenn das Ca weggelöst ist, überzieht sich das Mg wahrscheinlich auch mit einer Oxydhaut. Sind dagegen Anionen in der Lösung, die sich mit Mg leicht umsetzen, so scheint die Oxydschicht weniger störend zu sein und wird schnell weggelöst. Wir finden deshalb die kleinen Werte auch hauptsächlich bei der Umsetzung mit Hydroxylverbindungen. Zwar erhöht Ammoniak wieder einmal die Reaktionsgeschwindigkeit; aber es gehört ja meist zu den Ausnahmen. Auch die gesättigte Lösung von

Calciumhydroxyd, $\frac{n}{20}$, ergibt mit der Legierung einen größeren Wert; dafür ist hier keine Erklärung vorhanden.

In der Reihe der Chloride, die wie üblich die Umsetzungsgeschwindigkeit steigern, fällt das Magnesiumchlorid auf, das neben dem Aluminiumchlorid den größten Wert liefert. Die Erklärung ist in der zweisäurigen Base, also in der höheren Konzentration an Cl-Ionen zu suchen. Aluminiumchlorid gibt eine saure Reaktion. Die gesteigerte Anzahl ccm Wasserstoffgas hat darin ihren Grund. Das Jodid steht dem Chlorid als Halogen zur Seite.

Unter den Sulfaten tritt das Ammoniumsulfat wieder als am stärksten beschleunigender Zusatz hervor. Das nächst wirksamste Sulfat ist das Calciumsulfat, das eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeits-Werte um 53% des Wasserwerts veranlaßt. Die große Löslichkeit des Magnesiumsulfats kann als Grund für die soeben gefundene Tatsache angenommen werden.

Die in Gegenwart von Nitraten der verschiedensten Metalle beobachteten Werte sind wieder erstaunlich niedrig; es sei an die frühere Arbeitshypothese erinnert.

Die Werte aus Carbonatlösungen halten sich in der Höhe der Nitratwerte. Ammoniumcarbonat als Zusatz macht eine Ausnahme. Es hydrolysiert und entwickelt dadurch $CO_2$, das hier vielleicht eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Legierung vortäuscht.

Über die Anzahl ccm Wasserstoff pro Gramm Legierung bei der Umsetzung von reinem Wasser mit Ca/Mg/Zn: 70/15/15, dem Zement und Sand zugemischt sind, ist gegenüber der letzten Legierung nichts Neues zu sagen. Die Werte sind etwas höher als die Wasserwerte; die Gegenwart von Ca-Ionen als Zusatz scheint auch hier einen gewissen Einfluß zu haben, sonst stimmen die Werte trotz der verschiedenen Mengen an Legierung gut überein. Eine Legierungseinwage

Tabelle 13.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg/Zn : 70/15/15 %.**

(Theor.: 581,1 ccm/g prakt.: 483,4 ccm/g.)

| | OH | Cl | J | $SO_4$ | $NO_3$ | $CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 20° : 169,8 dst.<br>20° : 176,2 Ltg.<br>20° : 174,1 ger. Lg | 483,4 Mittelw. | | | | |
| Na | $\frac{n}{4}$ : 69,8<br>„ : 81,3<br>n : 66,9 | $\frac{n}{4}$ 0° : 344,4<br>„ 20 : 388,0<br>„ 20 : 414,8 ger. Lg | | $\frac{n}{2}$ : 283,0 | | $\frac{n}{2}$ : 59,6 |
| K | | | $\frac{n}{200}$ : 306,8 | | | |
| $NH_4$ | $\frac{n}{2}$ : 205,3<br>5n : 128,3 | $\frac{n}{100}$ : 346,2<br>„ : 415,5<br>„ : 341,7 ger. Lg | | $\frac{n}{10}$ : 409,4 | | n : 332,8 |
| Ca | $\frac{n}{20}$ 0° : 150,2<br>„ 20 : 261,8<br>„ 50 : 298,1 | $\frac{n}{10}$ 0° : 292,1<br>„ 20° : 381,2 | | $\frac{n}{50}$ : 280,1 $2H_2O$<br>„ : 284,4 „<br>ger. Lg $\frac{1}{2}H_2O$<br>„ : 229,7 „<br>„ : 273,8 „<br>50° : 348,2 „ | | |
| Mg | | $\frac{n}{2}$ : 442,1 | | | $\frac{n}{2}$ : 59,9 ger. Lg<br>„ : 63,0 | |
| Zn | | $\frac{n}{2}$ : 308,0 Was. fr. | | n : 179,8 | $\frac{n}{2}$ : 10,2<br>„ : 59,8<br>„ : 7,3 ger. Lg<br>„ 54° : 88,4 | |
| Al | | $\frac{n}{3}$ : 469,4 Was. fr. | | | $\frac{n}{2}$ : 76,8 | |

Legierung + Zement/Sand 1 : 4.

| $H_2O$ | % Lg | | $H_2O$ | % Lg |
|---|---|---|---|---|
| 4 ccm + 0,4 | % : 208,7 (260,0) | | 5 ccm + 0,25 % | : 202,3 |
| 4 ccm + 0,4 | % : 201,8 (279,9) | | 5 ccm + 0,1 % | : 112,1 |

von 0,1 g % fällt wieder ein wenig aus der Reihe der größeren Einwagen heraus.

Wenn wir nun auf das über die Legierung: Ca/Mg/Zn: 70/15/15 gesammelte Material zurückblicken, so wird uns klar, daß wir eine besonders wirksame Legierung vor uns haben. Als Treibmittel würde sie sehr gute Dienste leisten, zumal die Anwesenheit von Ca-Salzen, wie sie im Zement vorhanden sind, einen günstigen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzung haben. In unserem Laboratorium hat sie oft zur Herstellung von porösem Beton gedient und gute Werte geliefert. Aber den Ca/Zn-Legierungen gegenüber ist sie etwas teuer, denn sie enthält das durch seine Gewinnung noch kostspielige Magnesium.

f) An die Untersuchung der Ca/Mg/Zn-Legierung schlossen sich Versuche an über ein Gemisch von dieser Legierung mit 50 % Aluminiumzusatz. Wir verwendeten einen feinen Aluminiumgries. Die beiden Stoffe wurden gut gemischt und auch im geschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Die bei den Untersuchungen erhaltenen Werte gibt die Tabelle 14 wieder.

Der praktische Wirkungswert von 249,9 ccm/g des neuen Gemisches ist um 64,4 % niedriger als der theoretische. Diese Differenz wird uns verständlich, wenn wir daran denken, daß Aluminium nur mit konzentrierter Salzsäure und sehr viel langsamer mit verdünnter Säure reagiert. Wasser hat auf Al keinen praktischen Einfluß.

Mit gesättigter Calciumhydroxydlösung setzt sich das Gemisch nur sehr langsam um.

Eine $\frac{n}{2}$-Kochsalz-Lösung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit einigermaßen. Dieser NaCl-Zusatz veranlaßt den höchsten Wert der Tabelle, abgesehen von $\frac{n}{4}$-HCl.

Sulfat- und Nitratzusatz haben nur einen hindernden Einfluß auf die Umsetzung.

Tabelle 14.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg/Zn + Al, 50/50 %**

(Theor.: 703,9 ccm/g, prakt.: 249,9 ccm/g).

| | OH | Cl | $SO_4$ | $NO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| H | : 89,9 dst. | $\frac{n}{4}$ : 239,9 Ende<br>„ : 259,8 | | |
| Na | | $\frac{n}{2}$ 0°: 209,9 | | |
| Ca | $\frac{n}{2}$ 0°: 31,8<br>„ 50 : 190,0 | | $\frac{n}{50}$ 0°: 75,2 $2H_2O$<br>„ 50 : 216,6 „ | |
| Al | | 2n 50°: 69,2 | | $\frac{n}{2}$ 50°: 69,2 |

Wir sehen, daß die günstige Wirkung und große Wirksamkeit der Legierung durch Al-Zusatz nicht günstig beeinflußt wird. Eine aktivierende Wirkung des Al ist nicht vorhanden. Al tritt gar nicht in Reaktion. Die Legierung Ca/Mg/Zn könnte das Al nur auf Kosten seiner eigenen Beweglichkeit aktivieren. Es bleibt also der Praxis überlassen, diese Kombination als Treibmittel zu verwenden.

g) Nach der Ca/Mg/Zn-Legierung mit 50 % Al-Zusatz soll eine Ca/Al-Legierung: 60/40 % besprochen werden.

Es wird seit einigen Jahren versucht, das Al zu aktivieren, um es dann als Treibmittel für Beton zu verwenden. Die Versuche sollen geglückt sein, aber das Verfahren hat sich in der Praxis nicht eingebürgert.

Das Al ist sehr passiv; durch Reinigung mit Alkohol oder Benzol soll es seine Fettschicht verlieren und danach aus Wasser stürmisch Wasserstoff entwickeln. Wir konnten dies leider nicht bestätigen.

Über unsere Versuche mit gewöhnlicher und sehr sorgfältig im Soxhlet mit Benzol gereinigter Al-Bronze gibt die Tabelle 15 Auskunft.

Tabelle 15.

**Die Reaktionsfähigkeit von gewöhnlicher und gereinigter Al-Bronze.**

| Reaktionsmedium | Gewöhnliches Al | Gereinigtes Al |
|---|---|---|
| Konz. HCl (n) | Gute Einwirkung sobald als Al benetzt ist Lösung des Al Starke Erwärmung | Das gleiche. Die Benetzung erfolgt schneller als bei gewöhnlichem Al. |
| Verd. HCl $\left(\frac{n}{3}\right)$ | Keine Einwirkung | Auch keine Einwirkung |
| Verd. HCl + lg NaCl | Langsame $H_2$-Entwicklung | Dasselbe Bild |
| Verd. HCl + Spur $HgCl_2$ | Bald beginnende Reaktion Erwärmung | Etwas schnellere Lösung |
| Wasser + $HgCl_2$ | Keine Einwirkung | Die Lösung geht sehr langsam |

Tabelle 16.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von gereinigtem Al.**

| | H | Na | Hg | Mg | Al |
|---|---|---|---|---|---|
| Cl | $\frac{n}{7}$ : 0,0<br>$\frac{n}{6}$ : 719,3 E (lgNaCl)<br>$\frac{n}{6}$ : 745,8<br>$\frac{n}{6}$ 50° : 780,6 | $\frac{n}{2}$ : 25,5 (20 Min.) | $\frac{n}{100}$ : 204,6 (523,9) (in $\frac{n}{3}$ HCl)<br>$\frac{n}{50}$ : 70,7 (in $H_2O$) | n : 0,0 | n : 0,0 (NaCl)<br>n : 0,0 (ohne NaCl) |

Wie die kurze Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt, ist zwischen der Reaktionsfähigkeit der gewöhnlichen und der gereinigten Al-Bronze kaum ein Unterschied wahrzunehmen.

Der praktische Wirkungswert, Tabelle 16 entnommen, bleibt um fast 11 % hinter dem theoretischen zurück. Als Grund kann nur die Reaktionsträgheit des Al angeführt werden. Wie die Tabelle zeigt, reagiert auch gereinigtes Al nicht mit Wasser oder verdünnter Salzsäure. Erst ein Zusatz von NaCl oder Sublimat $HgCl_2$ oder höhere Säurekonzentration lösen die Reaktion aus. Auch mit diesen Mitteln wird nur eine teilweise Umsetzung erreicht.

Reines Wasser mit anderen als den genannten Zusätzen wirkt auf Al nicht ein.

Wir wenden uns nun wieder der Ca/Al-Legierung zu. Das Al ist sehr wenig reaktionsfreudig; deshalb wurde es mit dem beweglichen Ca legiert. Aber auch die Ca/Al-Legierung gehört nicht zu den reaktionsfähigsten Metallverbindungen. Die Tabelle 17 enthält die beobachteten Werte.

Tabelle 17.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Al: 60/40 %**
(Theor. 666,4 ccm/g, prakt.: 526,2 ccm/g)

| | OH | Cl | $SO_4$ | $NO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| H | 0°: 101,2 dst.<br>20 : 244,9 „<br>„ : 94,8 Ltg | $\frac{n}{3}$ 0°: 434,4 | | |
| Na | $\frac{n}{40}$ : 30,1<br>$\frac{n}{4}$ : 34,1<br>2 n : 30,6 | $\frac{n}{2}$ 0°: 89,8<br>„ : 94,4<br>50 : 523,4 | | |
| K | 4 n : 16,4 | | | |
| Mg | | | | $\frac{n}{2}$ 50°: 177,4 |
| Ca | $\frac{n}{20}$ 0°: 0,0<br>20°: 31,4<br>„ 50°: 158,6 | | $\frac{n}{50}$: 90,6<br>($\frac{1}{2}$ $H_2O$) | |
| Al | | | | $\frac{n}{2}$ 50°: 167,0 |

Tabelle 18. **Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg: 62,5/37,5 %.**
(Theor.: 695,2 ccm/g prakt.: 601,1 ccm/g.)

| | OH | Cl | Br | J | $SO_4$ | $NO_3$ | $CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | : 205,0 dst.<br>: 225,4 Ltg. | $\frac{n}{3}$ : 325,5 (Ende)<br>„ : 321,9 „<br>$\frac{n}{2}$ : 290,4 „<br>„ : 282,8 „ | | | | | |
| Na | $\frac{n}{4}$ : 92,5<br>„ : 106,2<br>n : 77,8 | $\frac{n}{2}$ 0°: 172,1<br>„ 20°: 366,1 | | | n : 243,2 | | $\frac{n}{2}$ : 92,1 |
| K | | | $\frac{n}{10}$ : 394,1 | $\frac{n}{20}$ : 243,2 | | | |
| $NH_4$ | $\frac{n}{2}$ : 176,6<br>5n : 145,6 | $\frac{n}{100}$ : 554,7 | | | $\frac{n}{10}$ : 422,5 | | n : 348 |
| Mg | | | | | | $\frac{n}{2}$ : 176,3 | |
| Ca | $\frac{n}{20}$ 0°: 68,6<br>„ 20°: 104,7<br>„ 50°: 405,5 | $\frac{n}{10}$ : 359,9 | | | $\frac{n}{50}$ 0°: 87,3 $2H_2O$<br>„ 20°: 193,2 „<br>„ 50°: 449,3 „<br>$\frac{n}{50}$ : 120,2 $\frac{1}{2}H_2O$<br>„ : 244,8 „ | | |
| Zn | | $\frac{n}{4}$ : 362,7 | | | n : 273,6 | $\frac{n}{2}$ : 85,6 | |
| Al | | n : 583,9 | | | | n : 254,6<br>„ 50°: 372,9 | |

Anmerkung: Die Wirkungswerte der Legierung mit $\frac{n}{3}$ und $\frac{n}{2}$-HCl beziehen sich auf verwitterte Legierung. Sie sind mit Legierung gemacht, die 2 bzw. 4 Monate an der Luft gestanden hat.

Schon die geringe Anzahl von Versuchen deutet darauf hin, daß die Legierung wegen ihrer kleinen Reaktionsgeschwindigkeit für den gewünschten Zweck als Treibmittel unbrauchbar ist.

Der theoretische und der praktische Wirkungswert sind normal. Mit Wasser setzt sich die Legierung sehr langsam um; ihre Treibkraft ist sehr gering. NaOH und $Ca(OH)_2$ haben einen hemmenden Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Temperaturerhöhung verbessert die Ergebnisse nicht.

Chloridzusatz steigert die Geschwindigkeit wie üblich. Die übrigen Anionen sind wenig wirksam. Bei einer Versuchstemperatur von 50° C wird auch nur eine geringe Erhöhung der Werte über den Vergleichswert beobachtet.

Wir können zusammenfassend sagen, daß die Ca/Al-Legierung wenig reaktionsfreudig ist. Der Versuch, Al in irgendeiner Form als brauchbares Treibmittel zu benutzen, ist wieder gescheitert.

h) Wir wollen nun die reaktionsfähigsten Ca-Legierungen, die Ca/Mg-Verbindungen besprechen. Sie sollen in der Reihenfolge eines steigenden Ca-Gehalts abgehandelt werden.

Die Ca/Mg-Legierung von der Zusammensetzung: 62,5/37,5 hat von den drei vorhandenen Ca/Mg-Legierungen den geringsten Ca-Gehalt. In Tabelle 18 sind die betreffenden Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Der theoretische Wirkungswert von 695,2 ccm/g Legierung ist 13% höher als der durch Versuche erhaltene; dieser beträgt nur 601,0 ccm/g. Ein ähnliches Verhältnis der beiden Werte haben wir bei den Ca/Zn-Legierungen beobachtet. Auch der Wasserwert nach 20 Minuten Einwirkung steht zum praktischen Wirkungswert in etwa dem gleichen Verhältnis, wie wir es bei den Ca/Zn-Legierungen feststellen konnten. Diese Beobachtung ist ganz erklärlich, denn auch Mg reagiert wegen der anhaftenden Oxydschicht nicht ohne weiteres mit reinem Wasser. Betrachten wir aber den Wasserwert am Ende der Reaktion, so unterscheidet er sich

vom Säurewirkungswert (Wirkungswert aus saurer Lösung) nur um 18%, während z. B. bei der Ca/Zn-Legierung: 50/50 zwischen den entsprechenden Werten ein Unterschied von 51% vorhanden ist. Mg ist reaktionsfähiger als Zn.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Legierung mit Wasser ist jedoch verhältnismäßig klein. Die Oxydhaut des Mg macht sich störend bemerkbar. Der Wasserwert überschreitet kaum den der Ca/Zn-Legierungen; er dient auch hier wieder als Vergleichsgröße.

Die Hydroxyde zeigen wie immer eine negative Beschleunigung der Umsetzungsgeschwindigkeit. $Ca(OH)_2$-Lösung hat bei 50° C als einziger Stoff eine beschleunigende Wirkung.

Werden dem Reaktionsmedium Chloride zugesetzt, so steigt der Wert um 70—100% des Wasserwertes. $NH_4Cl$ und $AlCl_3$ veranlassen die höchsten Werte. Das $NH_4$-Ion wirkt aus früher genannten Gründen, das Al, weil es als schwache Base durch Hydrolyse eine saure Reaktion ergibt.

Die Salze der Bromwasserstoffsäure wirken wie die Chloride. Jodide haben keinen erhöhenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Sulfate des Na, Ca und Zn beschleunigen die Geschwindigkeit der Reaktion nur sehr wenig. Das Ammoniumsulfat macht wieder einmal eine Ausnahme. Eine Temperaturerhöhung macht sich durch das Sinken der Wirkungswerte bemerkbar.

Nitratlösungen verhindern wie sonst einen schnellen Umsatz. Erwärmung gleicht dieses Minus wieder aus.

Carbonate als Zusätze zur Reaktion passivieren ebenfalls. Der Wert aus Ammoniumcarbonatlösung ist wegen der $CO_2$-Abspaltung wieder mit Vorsicht aufzunehmen.

Zuletzt sei noch auf einige Werte aus Versuchen mit verwitterter Legierung hingewiesen. Die Veränderung der Legierung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs veranlaßt ein Sinken der Werte auf die Hälfte.

Die Legierung: Ca/Mg: 62,5/37,5 bietet also keinen besonderen Vorteil vor den bisher als brauchbar besprochenen Legierungen.

i) Betrachten wir nun die Ca/Mg-Legierung der Zusammensetzung: 70/30%. Es wurden uns zwei Legierungen verschiedener Korngröße zugesandt. Wir bezeichnen die eine als: „fein", die andere: als „grob".

Die feinkörnige Legierung soll uns zuerst beschäftigen. Ihre Werte enthält die Tabelle 19.

Wir sehen, daß der theoretische Wirkungswert der Legierung Ca/Mg: 70/30 „fein" um 4% gegenüber dem der Legierung Ca/Mg: 62,5/37,5 gefallen ist. Die vorher besprochene Legierung ist scheinbar die günstigste Kombination an Ca und Mg in bezug auf die Wasserstoffausbeute.

Ein Gramm unserer Legierung soll theoretisch 668,0 ccm Wasserstoff mit Wasser entwickeln. Wir erhalten aber nur 526,3 ccm $H_2$ bei unseren Versuchen. Dies ist eine Differenz von 21%. Der steigende Ca-Gehalt veranlaßt wahrscheinlich die stärkere Oxydation der Legierung. Betrachten wir nun auch den Wasserwert nach 20 Minuten, die Reaktionsgeschwindigkeit. Die erhaltene Anzahl ccm $H_2$ für ein Gramm Legierung nach 20 Minuten ist um etwa ein Sechstel des Wasserwerts der vorher behandelten Legierung gestiegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat sich also vergrößert.

In der Tabelle 19 stehen lange Reihen von Werten bei gewissen Salzen. Ca/Mg: 70/30 war nämlich die erste Legierung, bei der uns die beschleunigende Wirkung einiger Zusätze auffiel; und zwar war es gesättigtes Kalkwasser, das die Umsetzungsgeschwindigkeit tatsächlich erhöhte, wenn auch nur in geringem Umfange. Es wurden immer wieder Kontrollversuche angesetzt, die den ersten Befund bestätigten. Wir hatten zunächst den Eindruck, als wenn die mehr oder weniger große OH-Ionenkonzentration für die Geschwindigkeit der Umsetzung ausschlaggebend wäre. Eine Stuckgipslösung von basischer Reaktion lieferte die höheren Werte.

## Tabelle 19.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg: 70/30 „fein“.**
(Theor.: 668,0 ccm/g, prakt.: 526,3 ccm/g.)

| | OH | Cl | $SO_4$ | | $NO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| H | dst. 0°: 164,7<br>„ 20°: 268,1<br>„ 20°: 280,3<br>„ 50°: 472,1<br>Ltg. 20°: 197,7<br>„ 20°: 213,9 | | | | |
| Na | $\frac{n}{400}$: 229,4<br>$\frac{n}{40}$: 226,6<br>Mit $Na_2SO_4$-Zusatz:<br>$\frac{n}{40}$: 201,6<br>„ : 231,6<br>„ : 225,8<br>„ : 244,5<br>„ : 276,1<br>ohne Zus.:<br>$\frac{n}{4}$: 103,9<br>„ : 107,7 | $\frac{n}{2}$ 0°: 288,2 | $\frac{n}{1000}$: 293,7<br>$\frac{n}{500}$: 319,5<br>$\frac{n}{50}$: 277,8<br>$\frac{n}{5}$: 330,2<br>$\frac{n}{2}$: 257,6<br>n: 232,8 | | |
| Mg | | $\frac{n}{50}$: 444,8<br>$\frac{n}{2}$: 489,1<br>1,5 n: 554,0<br>4,0 n: 561,2 | 3 n: 123,2 | | 1,8 n: 153,6<br>9,0 n: 117,5 |
| Ca | $\frac{n}{100}$: 191,9<br>$\frac{n}{20}$ 0°: 89,8<br>„ 20°: 206,0<br>„ 50°: 474,6 | $\frac{n}{4}$: 385,0 W. fr.<br>3 n: 440,3 W. fr. | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ | |
| | | | $\frac{n}{350}$: 237,0 | $\frac{n}{600}$: 325,9 | |
| | | | $\frac{n}{150}$: 269,9 | $\frac{n}{100}$: 288,3 | |
| | | | $\frac{n}{100}$: 286,3 | „ : 312,3 | |
| | | | „ : 298,3 | | |
| | | | „ : 343,7 | $\frac{n}{50}$: 317,2 | |
| | | | „ : 344,8 | „ : 329,6 | |
| | | | $\frac{n}{50}$ 0°: 181,7 | „ : 334,1 | |
| | | | „ 20°: 329,1 | „ : 360,5 | |
| | | | „ 50°: 494,0 | | |

Fortsetzung Tabelle 19.

| | OH | Cl | $SO_4$ | $NO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Zn | | | n : 214,6 | |
| Sr | | | $\frac{n}{100}$ : 205,0 | |
| Ba | | | $\frac{n}{1000}$ : 230,6 | |
| Al | | | | n 0°: 140,3<br>n 20°: 327,5<br>2n 20°: 301,4 |

Gewöhnliche Calciumsulfatlösung (neutral) zeigte auch die beschleunigende Wirkung. Als wir aber der Tatsache begegneten, daß die Lösung anderer neutralen Salze die Reaktionsgeschwindigkeit noch viel mehr steigerte, gaben wir die erste Annahme auf.

Nun folgen einige Bemerkungen über die Wirkung der verschiedenen Anionen.

Je größer die Konzentration an OH-Ionen ist, um so stärker sinkt die Geschwindigkeit. Lösungen mit sehr geringem OH-Ionengehalt geben Werte, die sich dem Wasserwert am stärksten nähern; aber sie erreichen ihn noch nicht. Erst eine Temperaturerhöhung vermehrt die Geschwindigkeit der Umsetzung.

Lösungen, die Cl-Ionen enthalten, haben wieder von allen Salzlösungen den stärksten positiven Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die aus einem Gramm Legierung nach 20 Minuten enthaltenen Werte wachsen in Gegenwart von Cl-Ionen auf das eineinhalb- bis zweifache des Normalwerts in reinem Wasser an. Auch die Konzentration an Salz spielt dabei eine gewisse Rolle.

Die Sulfationen beschleunigen die Geschwindigkeit um 9 bis 19%; darauf ist schon oben hingewiesen worden.

Werden Nitratlösungen zur Umsetzung mit der Legierung benutzt, so zeigt sich wieder ihre passivierende Wirkung. Aluminiumnitrat gibt infolge der Hydrolyse des Al eine saure

Lösung und dadurch eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit.

So haben wir Ca/Mg: 70/30 „fein“ als recht reaktionsfähigen Stoff kennen gelernt, der sicher als Treibmittel Verwendung finden könnte. Die leichtere Angreifbarkeit durch Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit wird durch die Umsetzungsfreudigkeit des Ca ausgeglichen, so daß eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

k) Die „grobkörnige“ Legierung: Ca/Mg: 70/30 ist der feinen Substanz in ihrer Wirkungsweise sehr ähnlich. Trotz ihrer gröberen Natur reagiert sie schneller. Die Oxydation ist wohl geringer als bei dem feinen Pulver.

Tabelle 20.

**Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg: 70/30 „grob“.**

(Theor. 668,0 ccm/g, prakt. 541,1 ccm/g).

| | OH | Cl | $SO_4$ | $NO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| H | dst. : 335,8<br>Ltg. : 285,5 | | | |
| Na | $\frac{n}{4}$ : 92,6 | $\frac{n}{2}$ : 315,8 | | |
| Ca | $\frac{n}{40}$ : 257,2<br>$\frac{n}{20}$ 0°: 104,9<br>„ 20°: 166,7<br>„ 50°: 379,9 | | $\frac{n}{50}$ 50°: 477,7 ($2H_2O$)<br>$\frac{n}{50}$ 0°: 196,8 ($\frac{1}{2}H_2O$)<br>„ 20°: 365,4 „ | |
| Al | | | | n 50°: 394,1 |

Der praktische Wirkungswert in Säure ist um 19% niedriger als der theoretische. Bei der Legierung: Ca/Mg: 70/30 „fein“ haben wir eine Differenz von 21% beobachtet. Der Wirkungswert in reinem Wasser bleibt noch um weitere 6% (25%) hinter dem praktischen Säurewirkungswert zurück.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der vorliegenden Legierung ist größer als die der feinen Substanz. Der Wasserwert nach

20 Minuten Reaktionszeit liegt um 45 ccm/g höher als bei Ca/Mg: 70/30 „fein".

Wie vorher hemmen die Hydroxylverbindungen die Geschwindigkeit der Umsetzung.

Cl-Ionen haben dagegen einen positiven Einfluß. Wir sehen in Tabelle 20 zwar nur einen Wert bei 0° C, der den Wasserwert nicht ganz erreicht; aber durch die Temperatursteigerung auf 20° C wird er erfahrungsgemäß weit überschritten werden.

Auch Calciumsulfat-Lösung zeigt eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso steht es mit Aluminiumsulfat, das aus dem bei der vorigen Legierung angeführten Grund die höhere Anzahl ccm $H_2$ pro Gramm Legierung in 20 Minuten ergibt.

Die Legierungen Ca/Mg: 70/30 % „fein" und „grob" stehen, wie wir sahen, in ihrer Wirksamkeit nicht weit auseinander.

l) Bei der nun folgenden letzten Ca-Legierung: Ca/Mg: 80/20 % ist der Ca-Gehalt noch um 10 % höher. Der theoretische Wirkungswert sinkt weiter; aber die Geschwindigkeit der Umsetzung steigt. Der höhere Ca-Gehalt bewirkt dies.

Ca/Mg: 80/20 ist die am schnellsten reagierende Ca-Legierung. Nur Ca-Späne übertreffen sie noch an Reaktionsfähigkeit. Wir finden bei der vorliegenden Legierung die höchste Menge Wasserstoff, die in 20 Minuten von einem Gramm Legierung aus Wasser entwickelt wird. Steigt die OH-Ionenkonzentration, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion ganz bedeutend. Sehr verdünnte Ammoniaklösung oder Calciumhydroxydlösung erreichen den Wasserwert nicht annähernd. Erst die Temperaturerhöhung auf 50° C bringt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um 50 %.

Die Chloride der Leicht- und anderer Metalle veranlassen wieder die höchsten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit. Schon bei 0° C angestellte Versuche zeigen eine wachsende Reaktionsgeschwindigkeit, die bei 20° C bis zu Werten von

Tabelle 21. **Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von Ca/Mg : 80/20 %.**
(Theor.: 631,7 ccm/g prak.: 456,8 ccm/g.)

| | OH | Cl | Br | J | $SO_4$ | $NO_3$ | $CO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | dst. : 354,5<br>Ltg. : 398,3 | | | | | | |
| Na | $\frac{n}{4}$ : 78,6<br>„ : 96,9<br>n : 39,1 | $\frac{n}{2}$ 0° : 457,1<br>„ 20° : 556,4 | | | n : 546,1 | | $\frac{n}{2}$ : 66,6 |
| K | | | $\frac{n}{10}$ : 548,9 | $\frac{n}{20}$ : 566,9 | | | |
| $NH_4$ | $\frac{n}{2}$ : 308,9<br>5n : 262,7 | $\frac{n}{100}$ : 567,5 | | | $\frac{n}{10}$ : 523,1 | | $\frac{n}{2}$ : 514,0 |
| Mg | | $\frac{n}{7}$ : 570,5 | | | | $\frac{n}{2}$ : 404,6 | |
| Ca | $\frac{n}{60}$ : 293,9<br>$\frac{n}{20}$ 0° : 65,4<br>„ 20° : 206,0<br>„ 50° : 542,2 | $\frac{n}{10}$ : 565,3 | | | $\frac{n}{50}$ 0° : 221,0 ($2H_2O$)<br>„ 20° : 457,0 „<br>„ 50° : 452,4 „<br>$\frac{n}{50}$ : 309,4 ($^1/_2H_2O$)<br>„ : 348,5 „ | | |
| Zn | | $\frac{n}{4}$ : 411,1 | | | $\frac{n}{2}$ : 214,1 | $\frac{n}{2}$ : 258,4 | |
| Al | | n : 307,1 | | | | n : 406,1<br>„ 50° : 456,4 | |

60 % über dem Normalwerte ansteigen. Die Bromide und Jodide der Alkalimetalle zeigen hier die gleiche Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Sogar die Sulfatlösungen von Na, $NH_4$ und Ca ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) beschleunigen die Umsetzung recht beträchtlich. Der Stuckgips ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$) bleibt in seiner Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hinter dem gewöhnlichen Calciumsulfat zurück; die Spuren von $Ca(OH)_2$ im Stuckgips scheinen störend zu wirken. Zinksulfat hydrolysiert stark und ist deshalb ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Selbst Magnesium- und Aluminiumnitrat gehören zu den Substanzen mit beschleunigender Wirkung auf die Geschwindigkeit der Umsetzung.

Die Carbonate dagegen passivieren die Reaktion, denn die Wirkung der starken Basen macht sich infolge der Hydrolyse der Salze bemerkbar. Die Werte aus Ammoniumcarbonatlösungen sind wieder mit Vorsicht aufzunehmen.

Es scheint uns nun am Schluß, als wenn die Legierung: Ca/Mg: 80/20 % als Treibmittel am brauchbarsten wäre. Es darf aber nicht vergessen werden, daß zu den in der Baupraxis gewünschten Eigenschaften der Treibmittel auch eine gewisse Langsamkeit der Umsetzung nötig ist. Die Gasentwicklung soll nämlich erst beendet sein, wenn der Zement zu erhärten beginnt. Die Umsetzung von Ca/Mg: 80/20 % mit Wasser wird aber wahrscheinlich schon beendet sein, ehe der vorgenannte Zeitpunkt eingetreten ist.

Der erfahrene Baufachmann wird deshalb am meisten die Legierung: Ca/Mg/Zn: 10/15/15 % oder eine der Ca/Zn-Legierungen, Ca/Zn: 50/50 % ausgenommen, für seine Zwecke verwenden. Die Versuche unseres Laboratoriums, porösen Beton mit Hilfe der besprochenen Legierungen herzustellen, sind inzwischen in die Praxis übertragen worden.

## III. Teil.

Nachdem die verschiedenen Legierungen inbezug auf ihre Verwendungsfähigkeit in der Technik untersucht worden sind, soll nun ihre Bedeutung und Brauchbarkeit für wissenschaftliche Zwecke beobachtet werden. Wir wollen feststellen, ob es möglich ist, mit den vorhandenen Legierungen organische oder unorganische Stoffe zu reduzieren.

Wir wählten Substanzen, die entweder mehrfache Bindungen im Molekül enthalten und die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme erwarten ließen, oder deren einzelne Atome leicht unter dem Einfluß nascierenden Wasserstoffs in eine niedere Wertigkeitsstufe übergehen. Die etwa stattgefundene Reduktion, d. h. der Wasserstoffverbrauch, mußte sich aus den niederen Wirkungswerten für ein Gramm Legierung erkennen lassen.

1. Die benutzte Apparatur und die Versuchsanordnung waren dieselben wie bei der üblichen Bestimmung der Wirkungswerte. Die Reaktionsflüssigkeit besteht hier aus 20 bis 30 ccm Wasser, in dem etwa ein Gramm der zu reduzierenden Substanz gelöst wird. Die Versuchslösung ist also etwa 5%ig. Die im Glasröhrchen genau eingewogene Menge Legierung wird in den schräg gehaltenen Kolbenhals hineingeschoben, der Kolben sofort verschlossen und die Höhe des Sperrquecksilberspiegels markiert. Erst jetzt gelangt die Legierung in die Flüssigkeit und setzt sich mit ihr um. Der Apparat bleibt geschlossen bis der Versuch beendet scheint, und keine weitere Volumenzunahme an $H_2$ wahrzunehmen ist. Das Ende der Reaktion läßt sich auch daran erkennen, daß alle blanken Legierungsteilchen verschwunden sind. Eine gleichmäßig weiße, feine Masse von Hydroxyden liegt am Boden des Kolbens. Bei Anwesenheit von Zn sind noch schwarze, in Nitratlösung graue, runde Teilchen in der Masse zu sehen. Beim Umschütteln steigen keine Wasserstoffbläschen mehr auf. Die Versuche

dauern zwei bis drei Stunden. Es ist auch zu empfehlen, sie über Nacht stehen zu lassen.

2. Zunächst mögen einige Worte über die zu reduzierenden Stoffe gesagt werden. Sie waren, wie schon oben ausgeführt, unter dem Gesichtspunkte gewählt, daß die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme recht wahrscheinlich erschien. Sie enthalten also sehr leicht zu reduzierende Atome oder Atomgruppen.

Wir benutzten als erste Versuchssubstanz die Terephthalsäure, auf die wir durch Arbeiten von R. Willstätter[17]) aus dem Frühjahr 1928 aufmerksam geworden waren. R. Willstätter hatte mit Erfolg Terephthalsäure durch ganz reines Natriumamalgam zur Tetrahydro-terephthalsäure reduzieren können. Wir versuchten, ob die vorliegenden Legierungen vielleicht auch zur Hydrierung der Terephthalsäure geeignet wären. Da die Terephthalsäure in Wasser unlöslich ist, wurde ihr Na-Salz dargestellt. Zu diesem Zweck übergoß ich die Säure mit einer kleinen Menge 2 n-NaOH, erwärmte die Mischung, ließ zuletzt kochen. Dabei löste sich die Terephthalsäure auf, und nach kurzem, weiteren Heißhalten fiel das Na-Salz als weiße, feine Masse aus, und zuletzt erstarrte die ganze Lösung zu einem steifen Brei. Dieser wurde im Büchnertrichter abgesaugt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis ein Tropfer der Waschflüssigkeit rotes Lakmuspapier nicht mehr bläute. Dann trocknete ich die Masse mit absolutem Äther.

Zu einem Versuche benutzte ich ein Gramm des Na-Salzes. Um eine leichtere, schnellere Umsetzung der Legierung mit der Lösung zu erreichen, wurde gelegentlich etwas Kochsalz der Versuchsflüssigkeit zugesetzt. Die Reaktion hatte dann eine größere Geschwindigkeit und schien vollständiger zu verlaufen.

Eine andere, für unsere Untersuchungen geeignet er-

[17]) R. Willstätter. F. Seitz, E. Bumm, B. **61**, 871 (1928).

scheinende Kohlenstoffverbindung war die Phenyl-propiolsäure. Sie war vielleicht noch leichter zu reduzieren, da sie der aliphatischen Reihe der Kohlenstoffverbindungen angehört. Auch diese Säure ist wasserunlöslich und wurde nach derselben vorher beschriebenen Methode in das Na-Salz verwandelt und konnte dann zur Umsetzung verwendet werden.

Neben den Kohlenstoffverbindungen benutzten wir auch stickstoffhaltige Stoffe für unsere Untersuchungen. Das Hydrazinhydrat brachten wir mit verschiedenen unserer Legierungen zur Einwirkung. Etwa ein ccm konzentrierte Hydrazinhydrat-Lösung wurde mit Wasser auf 20 ccm verdünnt und zum Versuch verwendet. Bei einigen Umsetzungen setzte ich wie oben etwas NaCl zu; dies war besonders wichtig bei den Versuchen mit Ca/Zn- und Ca/Al-Legierungen, die nur sehr langsam reagieren.

Die nächsten N-Verbindungen, die zu Umsetzungen herangezogen wurden, sind die Salze der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Ich benutzte die Nitrate des Magnesiums und Aluminiums und setzte gelegentlich wieder ein wenig NaCl der Lösung zu.

Als Salz der salpetrigen Säure verwendete ich nur das Natriumnitrit. Auch hier wurde das NaCl als Beschleunigungsmittel der Reaktion benutzt. Das Nitrit beobachtete ich nicht nur in neutraler, sondern auch in saurer Lösung. Zum vorsichtigen Ansäuern diente 2 n-Essigsäure.

Zuletzt untersuchte ich noch Umsetzungen der Legierungen mit Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat in neutraler und saurer Lösung.

Es wurde auch der Einfluß der Legierungen auf Fumar- und Salicylsäure untersucht. Beide lagen als Na-Salze zum Versuche vor. Die Konzentrationen bewegten sich etwa in den vorgenannten Grenzen.

3. Da ich nun zur Besprechung der Versuchsergebnisse übergehe, soll noch darauf hingewiesen werden, daß in diesem

Teile unsere Beobachtungen nicht der Reihe nach den Legierungen folgen werden, sondern daß die zu reduzierenden Stoffe den verbindenden Faden bilden sollen. Es lassen sich auf diese Weise die am stärksten wirksamen Legierungen am besten erkennen.

a) Wenn wir die erhaltenen Mengen Wasserstoff überblicken, die ein Gramm jeder Legierung aus der Lösung von terephthalsaurem-Na entwickelt hat, so fällt uns auf, daß die Werte der Tabelle 22 von oben nach unten ansteigen. Einige Werte, wie die bei der Umsetzung von terephthalsaurem-Na mit den folgenden vier Legierungen:

Ca/Zn: 50/50
Ca/Zn: 70/30
Ca/Mg/Zn: 70/15/15
Ca/Mg: 62,5/37,5

sind niedriger (28%, 14%, 24%, 25%) als der zugehörige Wasserwert. Es kann also angenommen werden, daß eine teilweise Reduktion erfolgt ist. Ein kleiner Teil der geringeren Wasserstoffausbeute könnte wohl auf Versuchsfehler oder nicht vollständig umgesetzte Legierung verrechnet werden. Den exakten Beweis für eine stattgefundene Reduktion könnte allerdings erst die Analyse der entstandenen Stoffe liefern.

Die übrigen Legierungen scheinen infolge zu geringer (Ca/Al) oder zu großer (Ca/Mg: 80/20) Reaktionsgeschwindigkeit keine reduzierende Wirkung ausüben zu können. Der nascierende Wasserstoff hat eine sehr große Tendenz, sich zu Molekülen zu vereinigen; oder der Wasserstoffdruck reicht zur Reduktion nicht aus.

Eine besondere Stellung nehmen die Legierungen: Ca/Al: 60/40 und Ca/Mg: 80/20 ein. Die von diesen Legierungen entwickelten Wasserstoffmengen sind größer als die bei der Umsetzung der Legierung mit reinem Wasser erhaltenen.

Tabelle 22. **Die Wirkungswerte der Ca-Legierungen bei Reduktionsversuchen.**

| Legierung | Zusammensetzung | Wirk.-wert theoret. | $H_2O$-Wert-prakt. | Terephth. Na | Phenylpropiols. Na | Hydrazinhydrat | Nitrate | Na-nitrit neutral | Na-nitrit essigs. Lös. | Fumars. Na | Salicyls. Na | $K_2Cr_2O_7$ | $KMnO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca/Zn | 50/50 | 451,1 | 221,1 | 174,7<br>(+ NaCl)<br>149,8 ‖ | 60,0 ‖<br>64,1 | 193,7 ‖<br>209,5 ‖ | 8,5 Al ‖<br>9,5 Mg ‖ | 13,5 | 9,0 ‖<br>19,1 ‖ | | | 67,2<br>232,8<br>(+$H_2SO_4$) | |
| Ca/Zn | 65/35 | 483,4 | 260,1 | 268,6<br>271,4 ‖ | 166,8<br>220,1 | 243,6 ‖<br>267,1<br>290,7 | 72,2 Al ‖<br>(NO)96,0 Mg ‖ | 25,2 ‖<br>98,4 ‖ | 71,5 ‖<br>74,7 ‖ | 208,8 | 248,1 | | |
| Ca/Zn | 70/30 | 494,3 | 294,2 | 216,8<br>254,6<br>292,9 | 119,7 ‖<br>241,7<br>266,6 | 265,9 ‖<br>293,0<br>319,0 ‖ | 46,2 Mg<br>85,8 Mg ‖<br>93,0 Al ‖ | 57,8 ‖<br>94,2 ‖ | 95,6 ‖<br>96,6 ‖ | | | 171,7<br>259,4 (S) | 281,7<br>295,2 (S) |
| Ca | 100 | 559,2 | 459,3 | 415,4<br>461,2<br>494,5 | 461,6 | 470,6 | | 410,4 | | | | | |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | 581,1 | 383,3 | 277,0<br>304,0<br>347,2 | 291,9<br>292,8 | 273,9 ‖<br>384,3<br>400,5 ‖ | 91,7 Al ‖<br>117,5 Al ‖ | 19,5 | 23,3<br>27,1 | | | | |
| Ca/Al | 60/40 | 666,4 | 257,9 | 447,8 ‖<br>495,2 ‖<br>519,5<br>539,8 ‖ | 194,4<br>224,5 ‖<br>632,1 ‖ | 306,3<br>566,6 | 220,8 Al ‖<br>252,7 Al ‖ | 59,7<br>(NO) | 101,6<br>159,7 | | | | |
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | 695,2 | 557,7 | 305,5<br>437,0<br>510,2 | 280,6 ‖<br>372,9<br>493,0<br>608,8 ‖ | 358,0<br>535,5 | 219,5 Mg<br>352,0 Mg ‖ | 368,2 ‖<br>394,0 | 352,1 | | | | |
| Ca/Mg | 70/30 | 668,0 | 476,4 | 469,4 ‖<br>477,1 ‖ | 438,1<br>448,4 | 428,5<br>434,1 | 280,5 Mg<br>324,2 Mg | 358,3 | 361,5<br>371,8 | | | 245,5<br>433,9 (S) | |
| Ca/Mg | 80/20 | 631,7 | 457,2 | 504,4<br>514,2 | 409,3<br>493,3<br>528,6 | 413,0<br>516,9 | 441,3 Al<br>(NO)446,9 Al ‖ | 398,9 | 418,0<br>465,5 | | | | |

Anmerkung: Die zwei senkrechten Striche (‖) neben der Zahl bedeuten, daß bei diesem Versuch ein Zusatz von NaCl verwendet wurde.

Bei der Ca/Mg-Legierung beträgt die Differenz zwischen dem Wasserwert und der Menge Wasserstoff, die aus dem Reduktionsversuch für ein Gramm Legierung berechnet wurde, 11%. Der Vergleichswert der Legierung: Ca/Al: 60/40 wird dagegen von den Ergebnissen aus der Umsetzung der Legierung mit Na-Terephthalsäurelösung um 94% überschritten. Das terephthalsaure-Na scheint also eine beschleunigende Wirkung auszuüben. (Es bildet sich vielleicht leichtlösliches terephthalsaures Al.) Es besteht hier ein bisher ungeklärter Einfluß. Die vollständige Aufklärung der Vorgänge bei der Reduktion von terephthalsaurem Na durch die verschiedenen Ca-Legierungen muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

b) Ähnlich sind die Ergebnisse aus der Umsetzung der Legierungen mit einer Lösung von phenyl-propiolsaurem Na. Auch in dieser Versuchsreihe zeigen nur einige Legierungen einen reduzierenden Einfluß. Es folgt eine kleine Zusammenstellung der Legierungen mit positiver Reduktionswirkung; daneben stehen die Prozentzahlen der $H_2$-Abnahme gegenüber dem Wasserwert.

| | | |
|---|---|---|
| Ca/Zn | : 50/50 | 72% |
| Ca/Zn | : 70/30 | 28% |
| Ca/Mg/Zn | : 70/15/15 | 24% |
| Ca/Mg | : 70/30 | 7% |

Die drei ersten Legierungen haben auch auf terephthalsaures Na hydrierend gewirkt. Die stärkste Verminderung des gefundenen Wertes gegenüber dem Wasserwert zeigt Ca/Zn: 50/50. Ein Teil der Wirkung muß aber wohl auch hier für die geringere Reaktionsfähigkeit abgerechnet werden.

Andere Legierungen wie Ca/Zn: 65/35%, Ca/Al: 60/40% und Ca/Mg: 62,5/37,5% ließen bei der Umsetzung mit phenylpropiolsaurem Na verschiedene Werte beobachten. Jede dieser Legierungen ergab je einen Wert, der größer war als der entsprechende aus Legierung mit reinem Wasser. In diesem Falle

war keine Reduktion eingetreten. Sieht man aber von diesen einzelnen Zahlen ab, so beträgt die Wasserstoffverminderung auch : 25,18 und 31 %.

Die zwei in dieser Spalte noch nicht besprochenen Stoffe: die Legierung Ca/Mg: 80/20 und das reine Ca haben keine reduzierende Wirkung auf den organischen Körper. Die große Reaktionsgeschwindigkeit dieser Stoffe kann als Grund gelten.

c) Da der Kohlenstoff in aromatischen und aliphatischen Verbindungen so wenig unseren Erwartungen entsprach, wählten wir den Stickstoff in einigen Verbindungen zum Versuchsobjekt unserer Hydrierungen. Vielleicht ließ sich Hydrazin leichter hydrieren, als die organischen Säuren. Die Versuchsergebnisse sehen wir in Spalte 6 der Tabelle. Die Erfolge sind sehr gering. Schwache Wirkungen zeigen die folgenden Legierungen:

| | |
|---|---|
| Ca/Zn : 50/50 | 12 % |
| Ca/Mg: 62,5/37,5 | 19 % |
| Ca/Mg: 70/30 | 9 % |

Die Prozentzahlen sind wieder die Unterschiede gegen die entsprechenden Vergleichswerte in reinem Wasser.

Alle übrigen Legierungen konnten den Hydrazin-N nicht reduzieren. Die bei der Einwirkung erhaltenen Werte entsprechen den Wasserwerten der Legierungen.

d) Viel leichter als der Hydrazin-N war der Salpetersäure-N zu reduzieren. Die stark oxydierende Wirkung der Salpetersäure kam uns bei den Hydrierungsversuchen zu Hilfe.

Die Wasserstoffmengen zeigen in dieser Reihe, daß fast alle Legierungen reduzierend wirkten. Nur Ca/Al und Ca/Mg: 80/20 taten es sehr wenig. Al verhält sich scheinbar edler als Zn.

Die Ca/Zn-Legierungen ergaben die größten Differenzen zu den Wasserwerten. Eine kleine Zusammenstellung soll die Wertunterschiede zeigen:

| | | |
|---|---|---|
| Ca/Zn | :50/50 | . . . 95% |
| „ | :65/35 | . . . 67% |
| „ | :70/30 | . . . 74% |
| Ca/Mg/Zn | :70/15/15 | . . . 72% |
| Ca/Mg | :62,5/37,5 | . . . 48% |
| „ | :70/30 | . . . 36% |

Nach Schluß einiger dieser Umsetzungen war beim Öffnen des Kolbens über der Reaktionsflüssigkeit durch entstandenes Stickoxyd und den eintretenden Luftsauerstoff braunes Stickstoffdioxyd wahrzunehmen. Auch der Geruch nach Stickoxyden wurde beobachtet. Es spielte keine Rolle, ob Mg- oder Aluminiumnitrat zum Versuch verwendet wurden. Die Werte waren dieselben.

e) Ähnliche Versuchsergebnisse erhielten wir bei der Reaktion von Legierungen mit einer Lösung von Natriumnitrit. Auch hier wurde das Auftreten von Stickoxyden beobachtet. Wir ließen die Umsetzung in neutralem und schwach saurem Medium vorsichgehen. Zum Ansäuern wurde 2n-Essigsäure verwendet. Die Wirkungswerte waren um die neben den Legierungen stehenden Prozente niedriger als der zugehörige Wasserwert.

| | | neutrale | saure Lösung |
|---|---|---|---|
| Ca/Zn | :50/50% | 94% | 93% |
| „ | 65/35 | 76 | 71 |
| „ | 70/30 | 74 | 67 |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | 94 | 93 |
| Ca/Al | 60/40 | 76 | 49 |
| Ca/Mg | 62,5/37,5 | 31 | 34 |
| „ | 70/30 | 24 | 27 |
| „ | 80/20 | 12 | 3 |
| Ca | 100 | 10 | — |

Alle Legierungen wirkten also nach dieser Tabelle hydrierend auf Natriumnitrit ein.

f) Zuletzt seien noch einige Ergebnisse besprochen, die bei der Einwirkung der Legierungen auf einige andere reduzierbaren Stoffe erhalten wurden. Die Na-Salze der Fumar- und der Salicylsäure werden durch Ca-Legierungen nicht reduziert. Die Werte unterscheiden sich um 19 bzw. 5% von den entsprechenden Wasserwerten.

Bei der Umsetzung einiger Legierungen mit einer Lösung von Kaliumbichromat erhielt ich Wasserstoffmengen, die folgende Differenzen mit den Vergleichswerten in reinem Wasser ergaben:

| | | neutral | sauer |
|---|---|---|---|
| Ca/Zn | 50/50 | 70% | — |
| „ | 70/30 | 41 | 11% |
| Ca/Mg | 70/30 | 48 | 8 |

In saurer Lösung, mit wenig Schwefelsäure versetzt, ist die reduzierende Wirkung sehr gering. Die Umsetzungsgeschwindigkeit zu Hydroxyd und elementarem Wasserstoff ist zu groß.

Die bei der Reaktion von Legierungen mit einer Kaliumpermanganatlösung entstehenden Wasserstoffmengen verhalten sich wie folgt:

Ca/Mg:70/30 bewirkt eine Verminderung der ccm $H_2$, die in neutraler Lösung 4% des Wasserwertes beträgt. In saurem Medium ist sie unbedeutend. Es ist also weder in neutraler noch in saurer Lösung eine Reduktion anzunehmen.

Es entsteht beim Überblicken der letzten Tabelle der Eindruck, daß die reduzierende Wirkung der Legierungen nur teilweise vorhanden ist; im allgemeinen tritt sie nur sehr gering auf. Außerdem bedürfen die Untersuchungen einer nochmaligen Nachprüfung, um das Verwendungsgebiet der Ca-Legierungen als Hydrierungsmittel genau umgrenzen zu können.

## IV. Teil.

Die Ca-Legierungen hatten uns in ihrer Wirksamkeit als Reduktionsmittel enttäuscht. Zu den vorbesprochenen Versuchen waren wir, wie schon erwähnt, durch die Arbeiten von R. Willstätter angeregt worden. Wir hatten gehofft, daß die Ca-Legierungen dem Natriumamalgam an Reduktionsvermögen nicht nachstehen würden. Leider haben die Legierungen unsere Erwartungen nicht erfüllt. Die vorbesprochenen Versuchsergebnisse zeigen, daß den Legierungen nur ein geringer reduzierender Einfluß zukommt; deshalb versuchten wir, ob vielleicht die Amalgame der Ca-Legierungen wirksamer wären. Es konnte möglich sein, daß das vorhandene Quecksilber die reduzierende Wirkung der Ca-Legierungen erhöhte.

1. Zu diesem Zweck wurden die Amalgame einiger Ca-Legierungen dargestellt. Sie sollten 0,5%ig an Legierung sein. Es wurden ein halber Gewichtsteil einer Ca-Legierung mit 99,5 Gewichtsteilen trockenen Quecksilbers in ein Bombenrohr eingewogen und nach dem Zuschmelzen durch Schütteln gut durchgemischt. Dann wurde die Bombe im Ofen 1 bis 2 Stunden auf 200 bis 210° C erhitzt. Zum Versuche schüttete ich das Amalgam in den Reaktionskolben und wog die Menge zurück.

Beim Durchschütteln der eingewogenen Substanzen beobachtete ich, daß bald eine gleichmäßige, silberweiße, dickflüssige, etwas körnige Masse entstand, die sich auf etwa 60—70° erwärmt hatte. Nach dem Erhitzen hatte sie ihr Aussehen nicht verändert. Deshalb unterließ ich bei der Darstellung der nächsten Amalgame das Erhitzen im Ofen. Es wurde nach dem Zusammenschütten der Bestandteile im verschlossenen Rohr tüchtig durchgeschüttelt und das gebildete Amalgam nach dem Abkühlen sofort zu den gewünschten Untersuchungen verwendet.

2. Zum Versuch schüttete ich eine Portion des Amalgams in den Kjeldahlkolben der Apparatur. Der Kolben war

schon vorher mit der zu reduzierenden Lösung versehen worden. Er wurde nach Zugabe des Amalgams sofort verschlossen, und der Versuch in Gang gelassen, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte, also die gesamte Legierung umgesetzt war. Wie bei den Versuchen in Teil I, 5 las ich die Anzahl ccm $H_2$ ab und notierte Temperatur und Barometerstand.

Mit Hilfe der bei der Umsetzung der Legierung mit reinem Wasser erhaltenen Werte aus Tabelle 6 berechnete ich nun die in der Amalgameinwage enthaltene Legierungsmenge, und diese Zahl diente wieder als Grundlage für die Berechnung aller übrigen Werte.

Die bei den Versuchen erhaltenen Werte an ccm $H_2$ für ein Gramm Legierung sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23.

**Die Wirkungswerte einiger Ca-Legierungsamalgame bei Reduktionsversuchen.**

| 0,5%iges Amalgam der Legierung | Wirkungswert der Legierung in $H_2O$ | Phenylpropiols Na. | Salicyls. Na | Hydrazinhydrat | $NaNO_2$ | $Mg(NO_3)_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca/Zn : 65/35 | 260,1 (166,4) Am. | 81,9 | | | 138,3 | 23,2 |
| Ca/Mg/Zn : 70/15/15 | 383,3 (442,7) Am. | 287,1 | 362,4 | 302,7 | 0,0 | |
| Ca/Al : 60/40 | 257,9 (182,0) Am. | | 187,7 (+ NaOH) | 293,8 | | |
| Ca/Mg : 62,5/37,5 | 557,7 (530,0) Am. | 26,8 | 36,76 | 48,48 | | |

3. Zu den Reduktionsversuchen verwendete ich dieselben Stoffe wie bei den Umsetzungen in Teil III: Das Na-Salz der Phenyl-propiolsäure und der Salicylsäure, Hydrazinhydratlösung, Magnesiumnitrat und Natriumnitrit. Die Zahl der Versuche ist geringer als in Teil III, da Amalgame nur von einigen Legierungen dargestellt wurden.

4. An Hand der Tabelle 23 sollen nun die Versuchsergebnisse besprochen werden. Wir können aus der Zusammenstellung der Werte, die sämtlichst niedriger sind als der zum Vergleich dienende Wasserwert, annehmen, daß eine Reduktion erfolgt ist. Als strenger Beweis müssen noch die entstandenen Stoffe isoliert werden.

Die geringste Wirkung als Hydrierungsmittel besitzt das Ca/Al-Amalgam. Auch das Amalgam der Ca/Mg/Zn: 70/15/15-Legierung ist nur wenig wirksam.

Besser scheinen die Amalgame der Legierungen: Ca/Zn: 65/35 und Ca/Mg: 62,5/37,5 zu reduzieren. Die Werte betragen nur noch den dritten bis vierten Teil der Wasserwerte. Ein Bruchteil der Differenz möge auch hier auf Versuchsfehler verrechnet werden; trotzdem bleibt ein gewisser reduzierender Einfluß der beiden Amalgame bestehen. Vielleicht gelingt es auch, noch günstigere Versuchsbedingungen zu finden, um die Reduktionswirkung der Amalgame der Ca-Legierungen und damit der Ca-Legierungen selbst zu steigern.

Die erhaltenen Werte mögen an Hand der Tabelle ein wenig genauer besprochen werden.

Die verschiedenen Legierungsamalgame haben das propiolsaure Na reduziert. Die Differenzen der Anzahl ccm Wasserstoff gegen den Vergleichswert in reinem Wasser betragen 68% bei Ca/Zn: 65/35, 25% bei Ca/Mg/Zn: 70/15/15 und 88% bei Ca/Mg: 62,5/37,5. Die entstandenen Hydrierungsprodukte konnten allerdings nicht isoliert werden.

Den größten Einfluß auf das salicylsaure Na hatte wieder die Legierung Ca/Mg: 62,5/37,5. Die Anzahl ccm Wasserstoff, die aus der Lösung entwickelt wurden, betrug nur noch den fünfzehnten Teil des zum Vergleiche stehenden Wasserwertes. Die Legierungen Ca/Al: 60/40 und Ca/Mg/Zn: 70/15/15 ergaben mit der Versuchslösung Werte, die um 27% bezw. 5% kleiner waren als der entsprechende Vergleichswert.

Bei der Umsetzung einiger Legierungsamalgame mit Hydrazinhydrat-Lösung wurden ähnliche Reduktionsergebnisse erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| Ca/Zn | 65/35 | : 91 % |
| Ca/Al | 60/40 | : — |
| Ca/Mg/Zn | 70/15/15 | : 21 %. |

Um 91 bezw. 21 % waren die Anzahl ccm Wasserstoff niedriger als der Wasserwert.

Magnesiumnitrat- und Natriumnitritlösungen ließ ich auch mit Ca/Zn-Amalgam reagieren und erhielt hier Differenzen von 46 bezw. 90 % gegen den Wasserwert.

Wir können zusammenfassend sagen, daß alle hergestellten Amalgame der Ca-Legierungen einen gewissen reduzierenden Einfluß besitzen. Dieser ist etwa so groß, wie die hydrierende Wirkung der Ca-Legierungen selbst. Nur die Legierung: Ca/Mg : 62,5/37,5 hat durch den Quecksilberzusatz an Wirksamkeit gewonnen. Da diese Legierung aber durch eine zu große Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet ist, wird sie als Reduktionsmittel kaum Verwendung finden.

Es ist jedenfalls interessant, wieder einmal feststellen zu können, daß das Quecksilber beim Legieren mit einem sonst weniger wirksamen Stoff diesen durch seine Anwesenheit zu einem brauchbaren Reduktionsmittel macht.

## Schluß.

Es mögen nun am Schluß dieser Untersuchung „einiger neuer Ca-Legierungen“ die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt werden.

I. Die Ca-Legierungen sind zum Teil sehr reaktionsfähige Stoffe. Einige ihrer Vertreter können als Treibmittel für dichte Baustoffe Verwendung finden. Ihre Eignung wird durch die Bestimmung des Wirkungswertes in Säure oder in Wasser leicht erkannt. Unser dazu dienende Apparat ist einfach und verhältnismäßig zuverlässig. Die wirksamsten Legierungen sind:

Ca/Zn : 65/35%
Ca/Mg/Zn : 70/15/15%
Ca/Mg : 62,5/37,5%.

II. Der Wirkungswert, nach 20 Minuten gemessen, gibt Aufschluß über die Geschwindigkeit der Umsetzung. Diese kann durch bestimmte Zusätze stark beeinflußt werden. Die Anionen der zugesetzten Salze sind dabei ausschlaggebend. Sie haben eine um so größere Wirkung, je weiter rechts sie im periodischen System stehen. Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit am stärksten.

III. Die Reduktionsversuche mit Ca-Legierungen zeigen positive Ergebnisse. Die Ca/Zn-Legierungen sind wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit brauchbarer als die reinen Ca/Mg-Legierungen. Die Ergebnisse sind noch nicht absolut zuverlässig, da die Isolierung der entstandenen Stoffe noch aussteht.

IV. Die Amalgame der Ca-Legierungen erhöhen im allgemeinen die reduzierende Wirkung der Ca-Legierungen nur unbedeutend. Bei den sehr reaktionsfähigen Legierungen sind einige Ausnahmen festzustellen.

## Lebenslauf.

Am 8. Mai 1904 wurde ich, Ruth Goralczyk, katholischen Bekenntnisses, zu Kattowitz O.-S. geboren als Tochter des Prokuristen Paul Goralczyk und seiner Gemahlin Marta geb. Mitrenga. Nach Besuch des Lyceums und der Oberrealstudienanstalt in Kattowitz verließ ich diese mit dem Reifezeugnis im Frühjahr 1923. Im Sommersemester desselben Jahres begann ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau mein Chemiestudium. Im Mai 1926 bestand ich das erste Verbandsexamen, im Juli 1927 das zweite. Seit Oktober 1927 beschäftigte ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Julius Meyer mit der vorliegenden Arbeit, die ich im Winter 1928 abschloß.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Julius Meyer, bin ich für das große Interesse und die vielfachen Anregungen bei meiner Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.